Über die Einwirkung von Fremdstoffen bei der Darstellung kolloidaler Goldlösungen nach der Formolmethode von Zsigmondy.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen Philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

Karl Hiege
aus Sielen.

Göttingen 1914.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1914.

Angenommen von der math.-naturw. Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1914.

Referent: Prof. Dr. R. Zsigmondy.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung 5

B. Experimenteller Teil 8

I. Über das zur Ausführung der Versuche verwendete Wasser . . 8

II. Über den Einfluß kolloidal gelöster Substanzen auf die Entstehung von Goldkeimen 12

III. Über den Einfluß von Elektrolyten bei der Formolreduktion des wässerigen Goldsalz-Kaliumkarbonatgemisches 25

C. Zusammenfassung 42

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0028

A. Einleitung.

Zum Zwecke der Darstellung von Metallhydrosolen sind vornehmlich zwei allgemeine Methoden in Gebrauch, die man nach The Svedberg passend als Kondensations- und Dispersionsmethoden unterscheidet. Die erstere, von Bredig und The Svedberg[1] begründet, beruht auf der Reduktion von sehr verdünnten Metallsalzlösungen mit Hilfe geeigneter Reduktionsmittel, die zweite benutzt die Zerstäubung der Metalle durch den elektrischen Lichtbogen. Beide Methoden finden bei der Darstellung kolloidaler Lösungen in ausgedehntem Maße Verwendung. Den Kondensationsmethoden kommt für die Durchführung der folgenden Untersuchungen eine erhöhte Bedeutung zu. Es ist deshalb von Nutzen, auf die zuletzt erwähnten Verfahren etwas näher einzugehen. Wie aus einer im Jahre 1857 erschienenen Abhandlung hervorgeht, hat bereits Faraday kolloidale Lösungen oder Hydrosole des Goldes durch Kondensation hergestellt. Er erhielt derartige Hydrosole aus wässerigen verdünnten Goldchloridlösungen vermittels Reduktion durch Phosphor als rot, blau oder violett gefärbte Flüssigkeiten. Auch über die Natur der von ihm erhaltenen Lösungen war er sich wohl im Klaren. Aus einer Reihe von Versuchen schloß er richtig, daß die rote Farbe der Hydrosole herrührte von dem darin äußerst fein verteilten Golde. Indessen war die Methode Faradays, kolloidale Goldlösungen herzustellen, noch ziemlich unvollkommen. Er erhielt in den meisten Fällen sehr unbeständige Hydrosole, die nach einiger Zeit ihren Goldgehalt absetzten. Um die Frage nach der Natur des Cassiusschen Purpurs zu entscheiden, arbeitete Zsigmondy eine neue Methode aus, die ihm erlaubte, größere Quantitäten einer sehr beständigen

[1] R. Zsigmondy, *Lieb. Ann.* **301** (1898), 30; *Zeitschr. analyt. Chem.* **40** (1901), 711.

und fein zerteilten Goldlösung innerhalb einer kurzen Zeit herzustellen. Die von ihm bereiteten Lösungen waren hochrot, in der Durchsicht vollkommen klar, in der Aufsicht etwas getrübt und von bräunlicher Opaleszenz. Die Größe der Teilchen lag zwischen 10 und 40 $\mu\mu$. Diese Eigenschaften der Lösungen und namentlich der Umstand, daß die Teilchen ultramikroskopisch sichtbar gemacht werden konnten, ließen es zweckmäßig erscheinen, die von Zsigmondy angegebene Methode auch bei Ausführung dieser Arbeit anzuwenden. Zur Vermeidung von Wiederholungen sei die Vorschrift[1] kurz hier wiedergegeben:

„120 ccm Wasser, welche durch Destillation von gewöhnlichem, destillierten Wasser unter Anwendung eines Silberkühlers hergestellt und in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas aufgefangen wurden, werden in ein Jenaer Becherglas gebracht und zum Kochen erhitzt. Während des Erwärmens fügt man 2.5 ccm einer Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff (6 g der Kristalle von $AuHCl_4.4H_2O$ auf 1 l destilliertes Wasser) und 3 bis 3.5 ccm einer Lösung von reinstem Kaliumkarbonat (0.18 normal) hinzu. Gleich nach dem Aufkochen versetzt man die Flüssigkeit unter lebhaftem Umschwenken ziemlich schnell, aber partienweise mit 3 bis 5 ccm einer verdünnten Lösung von Formaldehyd (0.3 ccm käuflichen Formols in 1000 ccm Wasser) und erwartet den Eintritt der Reaktion."

Die nach dieser Vorschrift hergestellten Hydrosole wollen wir der Kürze wegen mit Au_F bezeichnen. Was nun den Mechanismus des obigen Reduktionsprozesses anbetrifft, so machen es die von Zsigmondy bei der Auslösung von Reduktionsgemischen durch kolloidales Gold gemachten Erfahrungen,[2] sowie deren Analogie mit den Vorgängen bei der Bildung des Goldrubinglases[3] wahrscheinlich, daß auch in den mit Formaldehyd versetzten, wässerigen Goldverbindungen zunächst eine übersättigte, kristalloide Lösung metallischen Goldes in geringer Konzentration angenommen werden darf. Die spontane Kristallisation d. h. in unserem Falle die Bildung einer kolloidalen Lösung würde also auch hier gemäß der von Tammann[4] für die Entglasung erstarrender Schmelzen gegebenen Theorie zunächst abhängen:

1. Von dem spontanen Kristallisationsvermögen (K.V.) d. h. den pro Volumeinheit in der Zeiteinheit gebildeten Kristallisationszentren.

[1] The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, Dresden 1909.

[2] R. Zsigmondy, *Zeitschr. phys. Chem.* 56, 1.

[3] R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Kap. XVI.

[4] G. Tammann, *Zeitschr. Elektrochem.* 10 (1904), 532.

Sie ist in hohem Maße abhängig von der Temperatur. Aber auch Verunreinigungen beeinflussen, wie TAMMANN[1] gezeigt hat, die Anzahl der spontan gebildeten Keime außerordentlich.

2. Von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.) $= \frac{\text{Weg}}{\text{Zeit}}$, z. B. gemessen in Millimetern pro Minute. Auch die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit ist eine ausgesprochene Temperaturfunktion.

Diese beiden Faktoren würden demnach zunächst bei der Bildung kolloidaler Goldlösungen in Betracht kommen. Daneben machen sich jedoch auch andere Einflüsse geltend, die namentlich bei den wässerigen Kolloidlösungen eine große Rolle spielen. Hier ist in erster Linie zu nennen das Bestreben der einzelnen gebildeten Goldkeime zu größeren Gebilden zusammenzutreten.[2] Die kolloidalen Metallösungen sind in beträchtlichem Grade instabil. Sie besitzen die Neigung, von selbst unter Abgabe von Energie in einen stabileren Zustand, die abgesetzte Suspension, überzugehen. Alle Einflüsse, die diesem Koagulationsbestreben entgegenwirken, werden daher eine Vergrößerung der Anzahl der schließlich in der Flüssigkeit vorhandenen Teilchen zur Folge haben. Die Anzahl der Teilchen in der fertigen Goldlösung ist also nicht nur gegeben durch das spontane Keimbildungsvermögen,[3] sondern sie wird auch abhängig sein von den Faktoren, die auf das Koagulationsbestreben der Kristallzentren einwirken. Als Ursachen, welche die Aggregation der Einzelteilchen hemmen, beziehungsweise die Entstehung einer größeren Anzahl derselben fördern, können angeführt werden die Entfernung der Teilchen voneinander, die die Teilchen umgebenden Wasserhüllen, die Zähigkeit des Mediums, die elektrischen Ladungen der Ultramikronen und endlich zugesetzte Schutzkolloide.[4] Wie schon aus der von ZSIGMONDY gegebenen Vorschrift über die Darstellung kolloidaler Goldlösungen hervorgeht, sind auch die im gewöhnlichen Wasser vorhandenen Verunreinigungen von Bedeutung, sei es, daß sie entweder auf die spontane Keimbildung oder auf das Koagu-

[1] G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 153.

[2] Die von selbst verlaufende Aggregation der Teilchen eines Kolloides wurde bereits von GRAHAM beobachtet, diejenige bei Metallkolloiden von FARADAY.

[3] Es ist zu beachten, daß auch in diesem Falle die Anzahl der schließlich vorhandenen Goldpartikelchen nicht gleich der Kernzahl ist, da sich die letztere gemäß ihrer Definition auf die Volumeinheit, Zeiteinheit sowie auf konstante Temperatur bezieht. Vgl. G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, Kap. 9.

[4] R. ZSIGMONDY, Zur Erkenntnis der Kolloide, Kap. XVII, 1.

lationsbestreben der einzelnen Teilchen ihre Wirkung ausüben. Obiger Forscher legt daher besonderes Gewicht auf die Reinheit des verwendeten Wassers. Um ein Wasser zu erhalten, welches frei ist von allen schädlichen, der Solbildung entgegenwirkenden Stoffen, empfiehlt er zweimalige Destillation und Kondensation des gewöhnlichen, destillierten Wassers am Silberkühler. Ein derartiges Wasser gibt in der Mehrzahl der Fälle gute, untereinander gleichartige Hydrosole. Als Schädlinge, d. h. Verunreinigungen, welche die Entstehung einer größeren Anzahl von Goldkeimen in der Lösung ungünstig beeinflussen, gibt Zsigmondy folgende[1] an: Erdalkaliphosphate, Silikate aus der Glassubstanz, kolloidal gelöste Substanzen aus den gewöhnlich verwendeten Kühlröhren stammend, organische Substanzen in käuflichem Wasser und dgl. mehr. Namentlich sind es nach ihm die kolloidalen Substanzen, denen ein wesentlicher Einfluß auf die Güte des zu bereitenden Sols zukommt. Man braucht ja nur die Annahme zu machen, daß die äußerst fein verteilten Verunreinigungen und die durch Reduktion entstandenen Goldteilchen entgegengesetzt geladen sind und hat alsdann die Bedingungen für die Entstehung grober, schnell absetzender Goldzerteilungen. Für die Kenntnis der Erscheinungen, welche bei der gegenseitigen Fällung von Kolloiden mit entgegengesetzt geladenen Teilchen auftreten, sind namentlich die Untersuchungen von Picton und Linder, Lottermoser sowie W. Biltz von Bedeutung gewesen. Dem Bestreben, die Schädlinge, welche sich bei der Solbildung — besonders in analytisch nicht mehr nachweisbaren Mengen — bemerkbar machen, zu fassen und alsdann nach Möglichkeit auszuschalten, verdankt die vorliegende Arbeit ihre Entstehung. Bei der Ausführung der Versuche konnte naturgemäß der einzuschlagende Weg nur der der Synthese sein, d. h. es wurde der Goldsalzlösung die Substanz, deren Wirkung auf die Goldkeime studiert werden sollte, vor der Reduktion zugesetzt.

B. Experimenteller Teil.

I. Über das zur Ausführung der Versuche verwendete Wasser.

Die Aufgabe, welche zunächst zu lösen war, bestand in der Beschaffung eines geeigneten Wassers. Dasselbe mußte bei der Reduktion des Goldsalzes Hydrosole von mittlerer Feinheit liefern,

[1] R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Kap. VII, S. 98—100.

deren Teilchen im Ultramikroskop gut sichtbar waren, so daß bei Zusatz fremder Stoffe einerseits eine Verfeinerung der Ultramikronen, andererseits eine Vergröberung derselben leicht beobachtet werden konnte. Ausgehend von den vielfachen Angaben, daß die Reinheit des Wassers von Vorteil ist, wurde gewöhnliches, destilliertes Wasser — bezogen vom Göttinger allgemeinen, chemischen Laboratorium — an einem im hiesigen Institute vorhandenen Goldkühler überdestilliert.[1] Während des Verlaufes der Destillation wurde von Zeit zu Zeit die Güte des Wassers geprüft, indem 120 ccm desselben nach der vorstehend mitgeteilten Methode von Zsigmondy zur Bereitung eines Goldhydrosols Verwendung fanden. Dabei zeigte sich regelmäßig, daß der Verlauf im allgemeinen klare, wenn auch im auffallenden Lichte etwas getrübte Hydrosole gab, während bei den mittleren Fraktionen Goldlösungen erhalten wurden, die auch im durchfallenden Lichte getrübt erscheinen. Der Eintritt sowie das Ende der Reduktion erfolgten um so früher, je länger das Wasser destilliert worden war. Bei dem Vorlauf dauerte die Reduktion etwa eine Minute, bei den mittleren Fraktionen zehn bis fünfzehn Sekunden. Es wurde nun zunächst vermutet, daß gewisse im gewöhnlichen, destillierten Wasser vorhandene Substanzen organischer Natur, die teils nicht flüchtig, teils mit den Wasserdämpfen flüchtig seien, die Solbildung ungünstig beeinflußten. Um diese Annahme zu prüfen, wurde das gewöhnliche, destillierte Wasser einer qualitativen Analyse unterzogen und zu diesem Zwecke 5 l desselben nach und nach in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Ein Teil des ziemlich beträchtlichen Rückstandes wurde wieder gelöst und auf dem gewöhnlichen Wege analysiert, ein anderer Teil wurde über offener Flamme geglüht. In der Lösung waren nur minimale Spuren von Kupfer nachzuweisen, während der zweite Teil des Rückstandes beim Glühen unter Rauchentwickelung verkohlte. Es waren also neben ganz geringen Mengen von Kupfer nur organische Substanzen in nachweisbarer Menge anwesend. Daß wenigstens ein Teil dieser organischen Substanzen in der Siedehitze mit den Wasserdämpfen flüchtig war, wurde dadurch dargetan, daß ein Teil des am Goldkühler kondensierten Wassers wiederum in einer Platinschale bei mäßiger Erwärmung eingeengt wurde. Es blieb ein Rückstand, der die Anwesenheit organischer

[1] Das mit dem im Institut vorhandenen, sehr langen und schwer zu reinigenden Silberkühler erzielte Wasser hat nicht immer zu günstigen Resultaten geführt.

Substanzen dadurch verriet, daß er beim Erhitzen verqualmte und verkohlte. Um nun derartige Verunreinigungen des destillierten Wassers von vornherein auszuschalten, wurde zu einer gründlichen Reinigung desselben geschritten.[1]

5 l des gewöhnlichen, destillierten Wassers wurden mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat gemischt, 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und einige Tage stehen gelassen. Alsdann wurde das Wasser aus einem Kolben von Jenenser Glas, an einem Kühler, ebenfalls bestehend aus Jenaer Glas, überdestilliert, wobei Korkstopfen vollständig vermieden wurden. Der Verschluß bestand aus einem Glasschliff, der in den Hals des verwendeten Kolbens dicht eingesetzt wurde. Hierdurch sollte verhindert werden, daß organische Stoffe aus dem Kork in das Wasser gelangten. Das Wasser, welches unter Benutzung von Korkstopfen destilliert worden war, enthielt stets organische Substanzen. Der Vorlauf wurde verworfen und nur die mittlere Fraktion zur weiteren Reinigung benutzt. Diese, etwa 2 l, wurde mit 50 ccm einer gesättigten Lösung von Bariumhydroxyd versetzt und wieder destilliert, jedoch unter Anwendung eines Goldkühlers. Nachdem der Vorlauf verworfen worden war, wurde die mittlere Fraktion auf ihre Güte hin geprüft. Ein Teil wurde zu einer Leitfähigkeitsmessung verwendet, namentlich um sich zu überzeugen, daß kein Bariumhydroxyd während der Destillation von den Wasserdämpfen mit herübergerissen worden war. Der Versuch ergab eine Leitfähigkeit von $k \times 10^{10} = 0.9$, ein Ergebnis, welches mit Rücksicht darauf, daß das Wasser bei Anwesenheit der atmosphärischen Luft destilliert worden war, die Abwesenheit von Bariumhydroxyd außer Frage stellte. Ein anderer Teil des destillierten Wassers wurde zur Trockene gebracht, wobei er ohne jeden Rückstand sich verflüchtigte; also auch die nicht flüchtigen, organischen Substanzen waren beseitigt. Nach diesen Vorproben wurde das Wasser auf sein Solbildungsvermögen hin untersucht. In bekannter Weise wurden 120 ccm desselben mit den vorschriftsmäßigen Mengen von Goldchlorid-Chlorwasserstoffsäure und Kaliumcarbonat versetzt und mit Formaldehyd in der Siedehitze reduziert. Die Reduktion erfolgte momentan, so daß trotz größter Rührgeschwindigkeit in den meisten Fällen gelbrote, getrübte Hydrosole erhalten wurden. Nur in ganz wenigen Fällen gelang es, klare Flüssigkeiten zu erzielen. Diese waren

[1] G. A. Hulett, *Zeitschr. phys. Chemie* 21, 297.

jedoch merkwürdigerweise ganz dunkel, beinahe schwarz gefärbt und ließen im Ultramikroskop unzählige, sehr feine Teilchen von gelblicher Färbung erkennen. Vermutlich dürfte diese beobachtete Tatsache auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Demnach scheint es so, als ob vollkommen reines Wasser für die Herstellung klarer, hochroter Hydrosole nicht besonders geeignet wäre. Die Geschwindigkeit, mit der die einmal gebildeten Keime heranwachsen, ist zu groß und die mögliche Rührgeschwindigkeit im Verhältnis dazu zu klein, so daß an der Stelle, wo das Formol zuerst in die Flüssigkeit gelangt, spontan Keime gebildet werden, die schon beträchtlich herangewachsen sind, ehe überhaupt das Formaldehyd in der Flüssigkeit vollkommen gleichmäßig verteilt ist. Hieraus würde folgen, daß besonders günstig für die Solbildung ein Wasser ist, welches Stoffe enthält, die nicht die spontane Keimbildung herabsetzen, wohl aber das Wachstum der einmal gebildeten Kristallzentren vermindern derart, daß alles Formol bereits in der Flüssigkeit verteilt ist, ehe die zuerst gebildeten Keime Zeit gefunden haben, sich in erheblichem Maße zu vergrößern.[1] Ein derartiges Wasser zu bekommen, bereitete nun einige Schwierigkeiten, da der Zusatz von Stoffen dieser Eigenschaft, selbst wenn sie bekannt gewesen wären, das System noch mehr kompliziert hätte. Es wurde nun zunächst versucht, ob nicht eine Destillation in einem im hiesigen Institute vorhandenen Apparate mit Zinnkühler ein geeignetes Wasser lieferte, um so mehr, da mit diesem Wasser in früheren Zeiten stets gute und klare Lösungen erzielt worden waren. Das Experiment ergab jedoch, daß mit dem auf diese Weise hergestellten Wasser sehr trübe Hydrosole erhalten wurden, trotzdem die Zeitdauer der Reaktion eine ziemlich beträchtliche war. Offenbar enthielt das Wasser seit einer am Kühler vorgenommenen Reparatur Substanzen, die entweder außerordentlich schädigend auf die spontane Keimbildung oder fördernd auf das Koagulationsbestreben der Teilchen einwirkten. Bemerkt muß jedoch werden, daß das Wasser gleich nach seiner Destillation am Zinnkühler zur Darstellung des Goldsols benutzt wurde. Gleichfalls getrübte und oft schnell absetzende Hydrosole lieferte das gewöhnliche, destillierte Wasser, welches im allgemeinen chemischen Laboratorium hergestellt worden war. Auch dieses Wasser wurde kurz nach seiner Destillation verwendet. Weiterhin wurde versucht, durch Ausfrieren zu einem ge-

[1] Vergleiche die Wirkung von Chlorkalium, Bromkalium sowie Jodkalium.

eigneten Wasser zu gelangen. Hierbei wurde gefunden, daß bisweilen klare, hellrote Lösungen, öfters aber auch getrübte Hydrosole resultierten. Allen diesen Schwierigkeiten bei der Suche nach einem zur Solbildung tauglichen Wasser wurde ein Ende gemacht durch die Beobachtung, daß sowohl das gewöhnliche, wie auch das am Zinnkühler kondensierte Wasser nach dreiwöchentlichem Stehen im Glasballon oder in einer Glasflasche Goldhydrosole lieferte, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar waren, im auffallenden lediglich eine etwas bräunliche Opaleszenz zeigten. Die Betrachtung der Goldlösungen im Ultramikroskop ließ erkennen, daß die Teilchen ziemlich gleichmäßig und von mittlerer Größe waren. Das verwendete Wasser erwies sich demnach für den Zweck der vorliegenden Arbeit durchaus geeignet. Was nun die Tatsache betrifft, daß das Wasser durch das Stehen in den Glasgefäßen seine die Keimbildung schädigende Wirkung verloren hatte, so dürfte dies vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß die schädigenden Substanzen durch den Luftsauerstoff oxydiert oder von den absetzenden Staubteilchen sowie den Gefäßwänden adsorbiert worden waren.[1] Günstig die Keimbildung fördernde Stoffe konnten jedenfalls aus der Glaswand durch das Wasser nicht gelöst worden sein, da in Übereinstimmung mit der von Zsigmondy gemachten Beobachtung Wasser, welches längere Zeit über Glaspulver gestanden hatte, stets trübe und bald koagulierende Goldsole hervorbrachte. Jedenfalls enthielt das Wasser auch nach dem Stehen noch Spuren von organischen Substanzen, so daß deren schädigende Wirkung demnach keine allzugroße gewesen sein konnte.

II. Über den Einfluß kolloidal gelöster Substanzen auf die Entstehung von Goldkeimen.

Ehe wir zur Beschreibung der eigentlichen Versuche übergehen, verdient noch ein kleiner Umstand hervorgehoben zu werden. Die nach der schon mehrfach erwähnten Methode von Zsigmondy angesetzten Goldhydrosole wurden vor ihrer Reduktion mit Formaldehyd nicht über freier Flamme, sondern auf dem Wasserbade erhitzt. Es stellte sich nämlich heraus, daß die über freier Flamme hergestellten Goldhydrosole infolge des Stoßens bei heftigem Sieden oder infolge von Überhitzung oft sehr ungleichmäßig waren, während auf dem Wasserbade — ungefähre Temperatur 90° — in den

[1] Der Rest des Wassers gab selbst nach dem Aufschütteln noch gute Hydrosole.

meisten Fällen untereinander übereinstimmende und daher gut reproduzierbare Resultate erhalten wurden. Zu den Versuchen wurde gewöhnliches, destilliertes Wasser verwendet, welches etwa drei Wochen in einem Glasballon gelagert hatte. Die Stoffe, deren Einwirkung bei der Entstehung von Goldkeimen untersucht werden sollte, wurden der nach der Formolmethode vorbereiteten Lösung vor dem Hinzugeben des Reduktionsmittels zugefügt. Alle Operationen wurden in peinlich gesäuberten Gefäßen vorgenommen. Die Glassachen wurden vor dem Gebrauch zunächst mit Königswasser, alsdann mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgespült und hinterher etwa eine Viertelstunde ausgedämpft. Auch wurde darauf geachtet, daß die zur Darstellung kolloidaler Goldlösungen gebrauchten Jenaer Bechergläser innen keinerlei Beschädigungen aufwiesen, da das reduzierte Gold sich mit Vorliebe an derartigen Stellen (Rissen) abzusetzen pflegte.

a) Der Einfluß der Gelatine.

1 g Gelatine — Lichtfiltergelatine der Höchster Farbwerke — wurde in der Siedehitze in 1 l Wasser gelöst und von dieser 0.1 % Lösung steigende Mengen der Goldlösung vor der Reduktion zugesetzt. Es ergab sich, daß mit steigendem Gelatinegehalt die Hydrosole immer dunkler und undurchsichtiger wurden. Bei einem gewissen Gehalt an Gelatine erreichte alsdann die Trübung ein Maximum, und bei weiterem Zusatz hellten sich die Hydrosole wieder auf, bis sie ihre ursprüngliche hellrote Farbe wieder angenommen hatten. Die ultramikroskopische Untersuchung — Spaltultramikroskop von Siedentopf und Zsigmondy — ließ in Übereinstimmung mit diesen Versuchsergebnissen erkennen, daß die Teilchen zunächst immer gröber geworden waren, und ihre Anzahl dementsprechend abgenommen hatte. Gegenüber der vorwiegend grünen Farbe der feineren Teilchen zeigten die gröberen ein braunes bis intensiv gelbes Aussehen. Die Ultramikronen der Hydrosole mit höherem Gelatinegehalt nahmen an Größe wieder ab, ihre Anzahl wuchs infolgedessen, und ihre Farbe war von Braun und Hellgelb wieder in Grün übergegangen. Um einen kleinen Überblick über die Verhältnisse zu gewinnen, wurden einige der Hydrosole ausgezählt. Benutzt wurde zu diesem Zwecke das neue, von Zsigmondy konstruierte und von ihm „Immersionsultramikroskop“ benannte Instrument. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Au_F + Gelatine.

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Gelatine	Anzahl der Teilchen; (ber. auf ursprüngl. Goldlösung in 217 μ^3)	Verdünnung
0 mg/130 ccm-Lösung	112	$^1/_{100}$
0.1 mg/130 „	83.5	$^1/_{100}$
0.25 mg/130 „	48.8	$^1/_{100}$
0.4 mg/130 „	102	$^1/_{100}$
0.5 mg/130 „	130	$^1/_{100}$

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, war die Teilchenzahl bei dem Hydrosol mit einem Gehalt von 0.25 mg Gelatine auf etwas mehr als die Hälfte gesunken. Die Trübung war hier am stärksten ausgeprägt. Die Teilchen selbst waren in der Mehrzahl sehr grob von brauner bis hellgelber Färbung. Doch waren auch noch grüne Submikronen, obzwar in sehr geringer Anzahl, zu bemerken. Weiterhin entnimmt man aus der Tabelle, daß die Hydrosole mit einem Gehalt von mehr als 0.25 mg Gelatine eine allmählich immer feiner werdende Zerteilung erkennen ließen. Bei den Versuchen, die Homogenität des in der Flüssigkeit verteilten metallischen Goldes durch erhöhten Gelatinezusatz zu fördern, stellte sich heraus, daß die Reduktion durch größere Mengen des Kolloides außerordentlich verzögert wurde. Schon bei einem Gehalt von 0.75 mg Gelatine war die Verzögerung deutlich bemerkbar. Sie betrug etwa 3 bis 4 Minuten. Sie nahm alsdann außerordentlich zu, so daß bei einem Zusatz von 2 mg die völlige Reduktion des Goldsatzes mehrere Stunden beanspruchte. Dabei trat der Anfang der Reduktion verhältnismäßig schnell ein. Die Flüssigkeit färbte sich schwach rot, hörte dann plötzlich auf, sich in der Farbe weiter zu entwickeln. Es war also durch den Zusatz von viel Gelatine nicht die Bildung der Keime beziehungsweise deren erste Kondensation, als vielmehr in erheblicher Weise das Wachstum derselben beeinträchtigt worden.

b) Der Einfluß von Seifen auf die Bildung der Goldkeime.

1. Palmitinsaures Natrium.

Es wurde 1 g Substanz abgewogen, in der Hitze in 1 l Wasser gelöst und von dieser 0.1 %-Lösung wiederum steigende Mengen der wässerigen Goldsalz-Kaliumkarbonatlösung kurz vor der Reduktion zugefügt. Es ergab sich auch hier, daß die Hydrosole nach und nach gröber wurden, bei weiterem Zusatz ein Maximum der Trübung zeigten und nun langsam an Teilchenzahl zunahmen d. h.

die Trübung sich verringerte. Die Teilchenzählung hatte folgendes Ergebnis:

Tabelle 2.

Au$_F$ + Palmitinsaures Natrium.
Zählraum: 217μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Palmit. Na	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösg. in 217μ^3)	Verdünnung
0 mg/130 ccm-Lösung	114	$^1/_{100}$
0.5 mg/130 „	45	$^1/_{50}$
1 mg/130 „	31.5	$^1/_{50}$
1.5 mg/130 „	40.5	$^1/_{50}$

Das Minimum der Teilchenzahl bzw. das Maximum ihrer Größe lag hier bei einem Gehalt von 1 mg Palmitinsaurem Natrium. Bei weiterem Zusatz von Natriumpalmitat waren die erhaltenen Hydrosole anfangs klar. Sie trübten sich jedoch nach kurzer Zeit infolge der Ausscheidung des erstarrenden fettsauren Salzes, so daß von einer weiteren Auszählung abgesehen wurde. Außerdem machte sich auch hier bei höherem Gehalt an Kolloid eine starke Verzögerung der Reduktion bemerkbar. Das Wachstum der Teilchen wurde in derselben Weise wie bei Gelatine gehemmt.

2. Stearinsaures Natrium.

Es zeigte sich hier im Wesentlichen dasselbe Bild wie bei palmitinsaurem Natrium. Das Minimum in der Teilchenzahl war auch hier zu erkennen, trotzdem bei höherem Gehalt an stearinsaurem Natrium das Wachstum der Teilchen ebenfalls stark geschädigt wurde und sich auch hier beim Erkalten das fettsaure Salz in federförmigen Gebilden[1] abschied. Einen kleinen Überblick gibt nachstehende Tabelle 3.

Tabelle 3.

Au$_F$ + Stearinsaures Natrium.
Zählraum: 217μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an stearins. Na	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösg. in 217μ^3)	Verdünnung
0 mg/130 ccm-Lösung	104	$^1/_{100}$
0.15 mg/130 „	64	$^1/_{100}$
0.3 mg/130 „	46	$^1/_{50}$
0.5 mg/130 „	33	$^1/_{50}$
0.75 mg/130 „	41	$^1/_{50}$
1 mg/130 „	63	$^1/_{50}$

[1] R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Ultramikroskopische Studien an Seifenlösungen u. -gallerten. *Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide*, Heft 4, Bd. XI.

3. Oleinsaures Natrium.

In analoger Weise wie bei den beiden vorstehenden Seifen, wurde hier die Anzahl der Teilchen durch Zusatz von steigenden Mengen Substanz nach und nach vermindert. Gleichzeitig machte sich aber bei Natriumoleat in besonders auffälligem Maße die Eigenschaft geltend, das Wachstum der einmal gebildeten Kristallzentren aufzuhalten, so daß bei einem Gehalt von 1 mg Natriumoleat die Reduktion längere Zeit — etwa 1 Stunde — in Anspruch nahm. Infolge dieser schädigenden Wirkung auf das Wachstum der Keime konnten Versuche, bei denen größere Mengen oleinsaures Natrium gesetzt wurden, nicht zu Ende geführt werden. Soweit die Hydrosole ausgezählt werden konnten, ergab sich daher nur ein allmähliges Abnehmen der Teilchenzahl, wie es nachstehende Daten erkennen lassen.

Tabelle 4.

Au_F + Natriumoleat.
Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Na-Oleat	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösg. in 217 μ^3)	Verdünnung
0 mg/130 ccm Lösung	109	$^1/_{100}$
0.25 mg/130 „	78	$^1/_{100}$
0.5 mg/130 „	58	$^1/_{50}$
0.75 mg/130 „	35	$^1/_{50}$
1 mg/130 „	31.5	$^1/_{50}$

Bei Zusatz von 0.5 mg Oleat und mehr wurden vorwiegend blaue Hydrosole erhalten. In Übereinstimmung mit dieser Erscheinung war im Ultramikroskop eine große Anzahl brauner Teilchen sichtbar.

c) Protalbinsaures Natrium.

Diese Substanz, welche nach einer von Paal[1] eingeführten Methode ausgedehnte Verwendung findet bei der Darstellung sehr fein zerteilter Metallhydrosole — namentlich von Metallen aus der Platingruppe — gehört wie das ebenfalls zu demselben Zwecke verwendete lysalbinsaure Natrium zu den Abbauprodukten des Eiweißes. Es war deshalb nicht ohne Interesse, auch den Einfluß dieses Körpers auf die Bildung der Goldkeime zu untersuchen. In ganz entsprechender Weise wie bei der zu derselben Gruppe, den Eiweißkörpern, gehörigen Gelatine, war auch hier zunächst Abnahme, als-

[1] C. Paal und C. Amberger, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 124—139; **38**, 1398—1405; **40**, 1392—1404.

dann wieder Zunahme der Teilchenzahl zu konstatieren. Wie bei Gelatine war auch hier das Minimum in der Teilchenzahl ausgeprägter wie bei den Seifen, wovon man sich durch einen Blick auf die folgenden Versuchsergebnisse leicht überzeugt.

Tabelle 5.

Au$_F$ + Protalbinsaures Natrium.
Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Protalb.-Na	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösg. in 217 μ^3)	Verdünnung
0 mg/130 ccm-Lösung	100	$^1/_{100}$
0.05 mg/130 „	50	$^1/_{50}$
0.1 mg/130 „	32.5	$^1/_{50}$
0.2 mg/130 „	85.5	$^1/_{50}$

Die Beeinflussung des Wachstums der Keime machte sich auch hier bei Zusatz von größeren Mengen protalbinsaurem Natriums ebensowie bei Gelatine und den Seifen bemerkbar.[1]

d) Die Wirkung von Gummi arabikum und Stärke auf die Bildung der Goldkeime.

Mit steigendem Gehalt an Gummi arabikum wurden die Hydrosole nach und nach feiner. Sie erreichten schließlich einen derartigen Grad von Homogenität, daß die Teilchen im Spaltultramikroskop (Siedentopf und Zsigmondy) nicht mehr differenzierbar waren und nur die Andeutung eines schwachen Lichtkegels erkennen ließen, während im Immersionsultramikroskop (Zsigmondy) sich ein Gewimmel äußerst feiner, leicht beweglicher Submikronen zeigte. Eine derartige Lösung eignete sich daher vorzüglich zur Demonstration des Helligkeitsunterschiedes der beiden Instrumente. Im Gegensatz zu den vorstehend behandelten Stoffen übte Gummi arabikum — auch schon in verhältnismäßig geringen Konzentrationen — eine Reduktionswirkung auf die wässerige Goldsalzlösung aus, so daß bereits ohne Formolzusatz nach kurzer Zeit Rosafärbung der Flüssigkeit eintrat. Bei höherem Gehalt an Gummi arabikum konnten ohne Hilfe von Formaldelyd kolloide Lösungen metallischen Goldes von äußerster Feinheit — amikroskopisch im Spalt — submikroskopisch im Immersionsultramikroskop — hergestellt werden. Eine Verzögerung der Reduktion oder eine Schädigung des Wachstums der einmal gebildeten Kriställchen war nicht zu bemerken.

[1] Über Versuche unter Zusatz von Keimen vergleiche den Schluß dieses Abschnittes.

Hierbei ist naturgemäß die reduzierende Eigenschaft des Gummi arabikums in Betracht zu ziehen, die eine Beeinflussung des Wachstums verdeckt haben konnte. In gleicher Weise wie Gummi arabikum wirkte auch Stärke als Reduktionsmittel. Auch hier beobachtete man ein stetiges Feinerwerden der Teilchen mit steigendem Gehalt an Kolloid. Bei genügendem Stärkezusatz wurde die Lösung des Goldsalzes ohne Formol völlig reduziert, so daß bei 120 mg Stärke, welche der auf dem Wasserbade erwärmten Salzmischung zugefügt wurden, nach kurzer Zeit ein Hydrosol resultierte von derselben Homogenität wie bei Gummi arabikum. Ebenso konnte eine Verzögerung der Reaktion nicht beobachtet werden.

Die bis jetzt auf ihre Wirkung der Entstehung von Goldkeimen gegenüber untersuchten Kolloide wie Gelatine, Protalbinsaures Natrium, die Seifen, Gummi arabikum und Stärke gehören einer besonderen Klasse an. Sie zählen zu den Schutzkolloiden d. h. denjenigen Kolloiden, deren Anwesenheit den durch Elektrolytzusatz im Goldsol hervorgerufenen Farbumschlag von Rot nach Blau verhindert. Was nun das Wesen dieser Schutzwirkung anbetrifft, so sind es namentlich die Untersuchungen von Zsigmodny[1], aus denen geschlossen werden kann, daß es sich hier um eine Teilchenvereinigung von kolloidalem Gold und Schutzkolloid handelt. Wir haben es hier demnach mit der Bildung einer „Kolloidverbindung" zu tun, eine Bezeichnungsweise, deren sich Zsigmondy bedient, um die innige Vereinigung der beiden kolloidalen Substanzen in wechselnden Verhältnissen als das Wesentliche in den Vordergrund zu stellen. Dabei verliert das geschützte Kolloid seine charakterischen Reaktionen und nimmt diejenigen des Schutzkolloids an. Derartig sind die Erscheinungen, welche auftreten, falls das Schutzkolloid der fertigen kolloidalen Goldlösung zugesetzt wird. In ähnlicher, wenn auch nicht derselben Weise, werden die Schutzkolloide zur Geltung kommen, wenn sie vor der Reduktion der wässerigen Goldsalzlösung zugegeben werden, so daß sie bei Entstehung des metallischen Goldes zugegen sind. Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wurden nun die Schutzkolloide vor Bildung der Goldkeime dem Reduktionsgemisch zugefügt, und wie aus den Ergebnissen des Experimentes zu sehen ist, machte sich bei geringen Konzentrationen dieser Kolloide ein Einfluß bemerkbar in dem Sinne, daß die Teilchenzahl zunächst abnahm und später bei erhöhtem Zusatz wieder anwuchs. Eine

[1] R. Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie, Kap. 44.

Ausnahme bildeten Gummi arabikum und Stärke, welche beide als Reduktionsmittel wirkten, sowie Natriumoleat, welches infolge seines hemmenden Einflusses dem Fortgang der Reduktion gegenüber eine Fortsetzung der Versuche nicht zuließ. Um die Wirkung der erstgenannten zu erklären, kann man zunächst die Annahme machen, daß sich ein oder mehrere Kolloidteilchen an die in der Entstehung begriffenen Goldkeime absetzen und so ein Weiterwachsen derselben sehr erschweren. Dadurch wird bei Anwendung von wenig Schutzkolloid der größte Teil desselben aufgebraucht und gleichzeitig bei einem Teil der Goldzentren die Fähigkeit, dem sich ausscheidenden Golde als Kerne zu dienen, herabgesetzt. Die Folge wird sein, daß der andere Teil der Goldultramikronenauf Kostendes ersteren zu größeren Teilchen heranwächst und sich eine kleine Verzögerung in der Reduktion bemerkbar macht, wie sie in der Tat beobachtet wurde. Bei höheren Konzentrationen genügen die Teilchen des Schutzkolloids, sich mit allen Goldteilchen zu vereinigen. Es werden alsdann alle Keime heranwachsen, jedoch sehr langsam, so daß hier der schädigende Einfluß auf das Wachstum besonders hervortritt. Man sieht, daß diese Annahme allen beobachteten Tatsachen gerecht wird. Ferner ist es nicht unwahrscheinlich, daß ein Teil des gelösten Metallsalzes durch das Schutzkolloid absorbiert wird. Es wird sehr nahe liegen, zu vermuten, daß mit dieser Absorption eine schwierigere Reduktion des Goldsalzes verknüpft ist. Wir kommen alsdann zu ganz analogen Verhältnissen wie bei der vorhergehenden Annahme. Welcher von beiden Hypothesen der Vorzug zu geben ist, läßt sich schwer entscheiden. Im Grunde genommen, kommen sie auf ein und dasselbe hinaus, nämlich auf Teilchenvereinigung oder Bildung einer Kolloidverbindung. Bei der einen erfolgt sie während der Reduktion, bei der anderen ist sie schon vor derselben erfolgt durch Absorption der Goldsalzlösung. Die Eigenschaft der Schutzkolloide, das Wachstum kleiner Kriställchen zu hemmen oder zu beeinträchtigen, war schon früher bekannt. Ebenso konnte durch einige Versuche dargetan werden, daß auch Spuren von Fetten und Ölen irgendwelcher Art die Zeitdauer des Heranwachsens der Goldkeime in ganz auffälliger Weise verlängern.

Bezüglich ihres Einflusses bei der Entstehung von kolloidalem Gold sollen zum Schluß noch einige ebenfalls als Kolloide anzusprechende Substanzen untersucht werden, denen für gewöhnlich entweder keine oder jedenfalls eine nicht allzu große Schutzwirkung bei der Fällung von Gold durch Elektrolyte zukommt.

a_1) Kolloidale Kieselsäure (SiO_2).

Je nach der Art der zugesetzten Kieselsäure wurden bei der Reduktion des Goldsalzes verschiedene Resultate erhalten. Bei Verwendung gealteter Kieselsäurelösung (0.35 %, dialysiert) konnte festgestellt werden, daß durch steigenden Zusatz die Anzahl der Goldteilchen allmählich abnahm, ein Minimum erreichte und alsdann bei höherem Gehalt an Kieselsäure wieder anstieg. Die Auszählung der Hydrosole — benutzt wurde, wie stets in solchen Fällen, das Immersionsultramikroskop — hatte folgendes Ergebnis:

Tabelle 6.

Au_F + Kolloidale Kieselsäure.

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an SiO_2	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösg. in 217 μ^3)	Verdünnung
0 mg/130 ccm Lösung	120	$^1/_{100}$
3.5 mg/130 „	98	$^1/_{100}$
7 mg/130 „	70	$^1/_{100}$
10.5 mg/130 „	58	$^1/_{100}$
14 mg/130 „	156	$^1/_{100}$

Ein frisch bereitetes Kieselsäurehydrosol zeigte eine derartige Teilchenverminderung bei Zusatz kleinerer Mengen nicht, sondern die Teilchenzahl nahm allmählich und stetig zu. Der Unterschied im Verhalten der beiden Lösungen ist wohl auf Verunreinigungen durch organische Kolloide der Pergamentmembran zurückzuführen, die vielleicht in ähnlicher Weise wie die Gelatine, protalbinsaures Natrium usw. in geringer Konzentration die Teilchenzahl herabsetzten. Wurden größere Mengen Kieselsäure (sowohl gealterte, wie auch frisch bereitete) zugesetzt, so färbten sich die resultierenden Hydrosole immer dunkler, bis schließlich eine rein blaue Farbe zum Vorschein kam. Im Ultramikroskop zeigten die Hydrosole mit steigendem Kieselsäuregehalt eine immer feiner werdende Zerteilung. Die Farbe der Ultramikronen war von ihrem charakteristischen Grün mehr in Braungelb übergegangen, so daß die fein zerteilten Hydrosole im Ultramikroskop den Eindruck machten, als wären ihre Teilchen die eines anderen Stoffes und nicht identisch mit denen des Goldes. Diese Wirkung der Kieselsäure auf die Farbe der Goldpartikelchen beruht wahrscheinlich auf einer Beeinflussung ihrer Kristallisation.[1] Daß kolloidale Kieselsäure die Bildung gröberer

[1] Die Teilchen wachsen entweder unregelmäßig heran z. B. in Dendriten, Sphäroliten usw. oder sie sind nicht massiv mit Gold erfüllt. So kann Farbänderung zustande kommen durch Anlagerung von mehreren Keimen an ein

Teilchen verhindert — also ihr Kondensationsbestreben beeinträchtigt — und bei größerem Zusatz die Bildung klarer Metallhydrosole herbeiführt, wurde schon früher beobachtet.[1]

b_1) Kolloidale Zinnsäure (SnO_2).

Das Hydrosol der Zinnsäure spielt eine bedeutende Rolle bei der Synthese des Cassiusschen Purpurs, eines tiefroten Niederschlags, der beim Mischen einer wässerigen Lösung von Goldchlorid und Zinnchlorür nach einiger Zeit sich absetzt. Nach Zsigmondy ist dieser Purpur aufzufassen als ein sehr inniges und festes Gemenge von kolloidalem Gold und kolloidaler Zinnsäure.[2] Wie schon in der Einleitung kurz gestreift wurde, konnte er den Goldpurpur synthetisch aus diesen beiden Bestandteilen aufbauen. Infolge des festen Zusammenhanges zwischen den beiden Komponenten verhält sich der Purpur wie eine chemische Verbindung, so daß sogar Berzelius glaubte, ihn als solche ansprechen zu müssen. Die Reaktionen des kolloidalen Goldes werden weitgehend durch die der Zinnsäure verdeckt. In dem Cassiusschen Purpur liegt demnach eine typische Kolloidverbindung vor. Die ausgeprägte Neigung der kolloidalen Zinnsäure, sich mit den Teilchen des dispersen Goldes zu vereinigen, läßt uns schon vermuten, daß bereits ganz geringe Zusätze von Zinnsäure bei der Reduktion der wässerigen Goldsalzlösung die Teilchenzahl erheblich herabdrücken müssen. An den wenigen Zinnsäureultramikronen werden sich sehr viele Goldkeime absetzen, welche alsdann infolge von Reduktion des noch vorhandenen Goldsalzes zu größeren Partikeln heranwachsen.[3] Diese Vermutung konnte in der Tat bestätigt werden. Zur Verwendung gelangte ein im hiesigen Institut noch vorhandenes wässeriges Zinnsäuregel, welches zunächst zur Be-

---

Kieselsäureteilchen derart, daß die Keime — jeder für sich — zu größeren Partikeln heranwachsen. Die Erfahrung lehrt, daß bei nicht massiver Erfüllung der Ultramikronen auch dann eine von der grünen abweichende Farbe auftritt, wenn ihre Metallmasse sehr klein ist. Vgl. auch R. Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie, Kap. 39.

[1] E. Küspert, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2815.

[2] R. Zsigmondy, *Liebigs Ann.* **151** (1898), 362—387.

[3] Sicher wird auch ein kleiner Teil des Goldsalzes von SnO_2 adsorbiert. Man kann nun annehmen, daß dieser schneller reduziert wird (durch das ebenfalls adsorbierte Formol) als der gelöste Anteil. So lange wenig Zinnsäureteilchen vorhanden sind, wird das Gold an diesen zu gröberen Körnern heranwachsen. Sind dagegen viele anwesend, so entstehen an zahlreichen SnO_2-Teilchen zahlreiche Keime, auf die der Goldvorrat sich verteilt. Die Zahl der Teilchen muß dann zu-, ihre Größe abnehmen.

stimmung seines Gehaltes an SnO_2 analysiert wurde. Zu diesem Zwecke wurden 10 ccm des Gels auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Nachdem so der Gehalt des wässerigen Gels an Zinnsäure bestimmt worden war — 10 ccm enthielten 0.1463 g SnO_2 — wurden je 10 ccm desselben etwas mit Wasser verdünnt, die eine Menge mit Ammoniak, die andere mit Alkali peptisiert (100 Mol SnO_2 auf 1 Mol KOH bzw. 1 Mol NH_3) und die mit Ammoniak peptisierte Flüssigkeit längere Zeit zur Vertreibung dieses Gases aufgekocht. Danach wurden beide Flüssigkeiten soweit mit Wasser verdünnt, daß ihr Gehalt an SnO_2 1 mg pro 1 ccm betrug. Die Versuche wurden in der bekannten Weise ausgeführt und ließen erkennen, daß bereits sehr geringe Mengen kolloidales SnO_2 merkbar schädigend die Homogenität des Goldes beeinflußten. Zur oberflächlichen Orientierung wurden wiederum einige Goldhydrosole ausgezählt. Die Ergebnisse finden sich nachstehend zusammengestellt.

Tabelle 7.

Au_F + kolloidale Zinnsäure.
Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an SnO_2	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösg. in 217 μ^3) Peptisiert mit NH_3; KOH		Verdünnung
0 mg/130 ccm Lösung	117.5		$^1/_{100}$
0.01 mg/130 „	98.5	95	$^1/_{100}$
0.025 mg/130 „	74	79	$^1/_{100}$
0.05 mg/130 „	53.5	58	$^1/_{50}$
0.075 mg/130 „	38.5	36	$^1/_{50}$

Wurde der Flüssigkeit vor seiner Reduktion 0.1 mg Zinnsäure zugesetzt, so resultierten blaue, getrübte Hydrosole, die bei einem Gehalt von 0.2 mg bereits vollständig sedimentierten. Durch Hinzufügen weiterer Mengen Zinnsäure — von etwa 0.4 mg ab — färbte sich die Flüssigkeit wieder rot und die Beständigkeit des kollodialen Goldes nahm zu. Gleichzeitig verfeinerten sich die Hydrosole mit steigendem Zinnsäuregehalt. Ein merkbarer Einfluß auf die Zeitdauer der Reduktion konnte nicht beobachtet werden.[1]

c_1) Kolloidales Eisenoxyd (Fe_2O_3).

War das Verhalten der bisher untersuchten Kolloide bei der Reduktion von Goldsalzlösungen in erster Linie charakterisiert durch ihr Bestreben, sich mit den Teilchen des entstehenden Goldes zu

[1] Über Versuche unter Zusatz von Keimen vergleiche den Schluß dieses Abschnittes.

aggregieren, so kommt bei dem kolloidalen Eisenoxyd noch ein anderes Moment in Betracht, nämlich der Ladungssinn. Während die Teilchen des kolloidalen Goldes mit negativer Elektrizität behaftet sind, ist im Gegensatz hierzu das Eisenoxyd positiv geladen. Da sich nun entgegengesetzt geladene Kolloide ausfällen, wobei, wie Biltz[1] gezeigt hat, ein Fällungsoptimum existiert, so läßt sich erwarten, daß auch bei Entstehung der Goldkeime die ausfällende Wirkung des Eisenoxyds zur Geltung kommt. Die Versuche wurden durchgeführt mit Hilfe einer vor Merck bezogenen 10 % dialysierten Eisenoxydlösung, deren Gehalt an Fe_2O_3 zur Kontrolle gewichtsanalytisch festgestellt worden war. Sie wurde verdünnt auf 0.1 %, so daß 1 ccm Flüssigkeit 1 mg Fe_2O_3 enthielt. Bei Zusatz bis zu 0.1 mg Oxyd lieferten die Reduktionsgemische rote und klare Hydrosole die nach einiger Zeit beim Erkalten die Bildung eines Niederschlages erkennen ließen, ohne daß dadurch ihre Farbe wesentlich verändert wurde. Die Menge des Niederschlages nahm zu mit steigendem Gehalt an Eisenoxyd. Wurde die zu reduzierende Lösung mit 0.1 mg Oxyd und mehr versetzt, so erfolgte die Reduktion des Goldes unter Violettfärbung. Nachdem sich der Niederschlag in den noch rot gefärbten Hydrosolen vollkommen abgesetzt hatte, wurden von der über dem Bodensatz befindlichen Lösung einige Proben abpipetiert, zweckmäßig verdünnt und die Zahl ihrer Teilchen im Ultramikroskop bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle 8.

Au_F + kolloidales Eisenoxyd.

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Fe_2O_3	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösung in 217 μ^3)	Verdünnung
0 mg/130 ccm Lösung	112	$^1/_{100}$
0.025 mg/130 „	130	$^1/_{100}$
0.05 mg/130 „	100	$^1/_{100}$
0.075 mg/130 „	71	$^1/_{100}$
0.1 mg/130 „	Violettfärbung	—

Bei geringeren Konzentrationen hatte also die Teilchenzahl zunächst zugenommen und war dann infolge Entladung durch das Eisenoxyd allmählich gefallen, bis Koagulation der Goldpartikelchen unter Blaufärbung der Flüssigkeit erfolgte. Die Zeitdauer der Reduktion war bei den durchgeführten Versuchen ungefähr die gleiche, abgesehen vom Nullversuch, wo die Reduktion etwas schneller

[1] W. Biltz, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 1104.

(1—2 Minuten) von statten ging. Auf die Erklärung der Erscheinung, daß anfänglich eine Verfeinerung des Hydrosols zu beobachten war, kommen wir an späterer Stelle noch einmal zurück.[1]

Nachdem wir durch die vorhergehenden Untersuchungen einen kleinen Einblick gewonnen haben in die Wirkungsweise der verschiedenartigsten kollodialen Substanzen bei der Entstehung der Goldzentren, ist es nicht allzuschwer, sich ein Bild zu machen von den Erscheinungen, die durch die Zugabe von Keimen verursacht werden. Bei den Kolloiden, deren Einfluß vorzugsweise in einer Vereinigung ihrer Teilchen mit denen des Goldes zu suchen ist, wird die Gegenwart von Keimen eine Zunahme der Homogenität der resultierenden Hydrosole zur Folge haben müssen, da ja durch Keimzusatz die Anzahl der Goldzentren vermehrt wird, auf die sich die Teilchen der Kolloide verteilen können. Zur Durchführung der Versuche wurde eine „Keimlösung" benötigt, die in der Weise hergestellt[2] wurde, daß unter Innehaltung der bei der Formolmethode gegebenen Konzentrationsverhältnisse anstatt mit Formaldehyd mit 1 ccm einer ätherischen Phosphorlösung — eine gesättigte ätherische Phosphorlösung mit Äther im Verhältnis 1 : 5 verdünnt — reduziert wurde. Nachdem die Flüssigkeit aufgekocht und der Äther vertrieben worden war, wurde eine Stunde Luft hindurch geleitet (unter Erwärmen auf dem Wasserbade), damit der Phosphor sich oxydierte und die Lösung ihre reduzierenden Eigenschaften verlor. Nach diesen Vorbereitungen wurde die Wirkung der Keime zunächst bei protalbinsaurem Natrium untersucht. Es zeigte sich, daß mit wachsenden Mengen an Keimflüssigkeit das Maximum der Trübung oder das Minimum in der Teilchenzahl sich nach höher gelegenen Konzentrationen des protalbinsauren Natriums verschob und schließlich nicht mehr zu erkennen war. Ein Zusatz von 1—2 ccm Keimflüssigkeit war hinreichend, um die anfänglich durch das protalbinsaure Natrium bewirkte Schädigung aufzuheben. Bei beträchtlichem Gehalt an Schutzkolloid konnte die Gegenwart der Keime an der Hemmung des Wachstums nichts ändern. Abgesehen von der Verzögerung der Reduktion, die bei protalbinsaurem Natrium beobachtet wurde, war das Verhalten der Zinnsäure von dem des ersteren Stoffes nicht verschieden. Auch hier verschob sich das Gebiet der Schädigung mit steigendem Keimzusatz, um schließlich zu verschwinden. Wie

[1] Vgl.: Wirkung von Chlorkalium, Bromkalium usw.

[2] R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 100, (1905).

erinnerlich, genügte ein Gehalt von 0.1 mg Zinnsäure, um die Bildung blauer, koagulierender Suspensionen hervorzurufen. Durch Zusatz von 2 ccm Keimflüssigkeit wurden dagegen gute und ungetrübte Hydrosole erzielt. Die Wirkung der Keime bei Eisenoxyd war ganz durch die ausfällenden Eigenschaften des Kolloids bestimmt. War der Gehalt an Eisenoxyd gering, so konnte auch hier durch Zugabe einer genügenden Menge von Keimen das entstehende Goldsol wesentlich verbessert werden.

III. Über den Einfluß von Elektrolyten bei der Formolreduktion des wässerigen Goldsalz-Kaliumkarbonatgemisches.

Bei den kolloidalen Substanzen konnte ihr Verhalten bei der Entstehung von Goldkeimen vorwiegend auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: auf ihre Neigung, mit dem dispers verteilten Golde Kolloidverbindungen einzugehen und auf ihren elektrischen Ladungssinn. Ungleich mannigfaltiger gestalten sich die Erscheinungen jedoch bei Zugabe von Elektrolyten. Hier sind zunächst die Koagulationserscheinungen in Betracht zu ziehen. Es ist allgemein bekannt, daß die Anwesenheit von Elektrolyten in fertiger Goldlösung eine Verminderung der Teilchenladung hervorruft, eine Tatsache, die ihre Erklärung findet in der Annahme, daß entgegengesetzt geladene Ionen des Elektrolyten von der dispersen Phase aufgenommen werden.[1] Mit der Aufnahme entgegengesetzt geladener Ionen ist gleichzeitig eine Abnahme der Beständigkeit des Hydrosols verbunden. Es ist leicht ersichtlich, daß auch bei den in der Entstehung begriffenen Goldteilchen Adsorption entgegengesetzt geladener Ionen stattfinden und zur Bildung grober Hydrosole Veranlassung geben kann. Neben dieser Ionenadsorption muß auch auf die Gegenwart des Kaliumkarbonats Rücksicht genommen werden. Aus den Salzen der Schwermetalle werden die Hydroxyde bzw. Oxyde gebildet, die wegen ihrer positiven elektrischen Ladung sich bereits in kleinen Elektrolytkonzentrationen bei der Entstehung der Goldzentren unangenehm bemerkbar machen können. Fernerhin ist hier nicht außer Acht zu lassen eine Beeinflussung der spontanen Keimbildung. Es ist nach allen bisher bei der Darstellung kolloidaler Goldlösungen gemachten Erfahrungen zu vermuten, daß Spuren ge-

[1] E. Linder und Picton, *Journ. Chem. Soc.* **67** (1895), 63. — H. Freundlich, *Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide* **1** (1907), 321; **7** (1910), 193; *Zeitschr. phys. Chem.* **73** (1910), 385.

wisser Verunreinigungen, welche die Bildung getrübter Hydrosole zur Folge haben, vornehmlich auf die spontane Keimbildung eine schädigende Wirkung ausüben.

Was die Ausführung der Versuche anbetrifft, so erfolgte sie wiederum in der Weise, daß der betreffende Elektrolyt in geeigneter Menge der auf dem Wasserbade erwärmten Goldsalzlösung kurz vor der Reduktion zugesetzt wurde. Um gleichzeitig einen Anhalt über die koagulierende Wirkung der Elektrolyte zu gewinnen, wurde an fertiger Goldlösung — ebenfalls kalikarbonathaltig — bei Wasserbadtemperatur eine Bestimmung des Fällungswertes vorgenommen und zu diesem Zwecke die Elektrolytlösung aus einer Bürette tropfenweise in das vorgewärmte Goldhydrosol (26 ccm) unter Umschwenken des letzteren eingeführt. Wir beginnen unsere Untersuchung zweckmäßig mit denjenigen Elektrolyten, bei denen eine Beeinflussung der spontanen Keimbildung nicht zu verkennen war.

A. Elektrolyte, deren Wirkung in einer Schädigung des spontanen Kristallisationsvermögens bestand.

1. Ammoniak und Ammoniumsalze.

Wie bekannt, koaguliert eine wässerige Ammoniaklösung das kolloidale Gold überhaupt nicht. Der Fällungswert ist demnach $_{\infty}$. Bei dem Zusatz größerer Mengen Ammoniak vor der Reduktion konnte die Bildung eines gelben Niederschlages beobachtet werden, wahrscheinlich herrührend von der Verbindung Knallgold, die ja beim Zusammengeben von Goldsalzlösungen mit wässerigem Ammoniak ausfällt. Es wurde mit derartigen Mengen gearbeitet, daß die Flüssigkeit vollkommen klar blieb und auch im Ultramikroskop das Auftreten eines Lichtkegels nicht zu konstatieren war. Es ergab sich, daß bei einem Gehalt von 3.9×10^{-2} Millimol/Liter eine deutliche Beeinflussung der Anzahl der entstehenden Goldteilchen stattfand. Die Teilchen waren, wie eine Beobachtung im Ultramikroskop lehrte, bedeutend größer geworden. Bei weiterem Zusatz nahm die Trübung der Hydrosole zu. Sie färbten sich ähnlich wie die unter Verwendung von reinem Wasser hergestellten Hydrosole und gleichzeitig verlängerte sich die Zeitdauer der Reaktion. Da indessen die Versuche schlecht reproduzierbar waren infolge des Umstandes, daß bei der Reduktion mehr oder weniger Ammoniak sich verflüchtigte, wurde an Stelle des gelösten Gases ein Ammoniumsalz, das Ammoniumchlorid, angewendet, welches gleichzeitig mit

dem Formol dem Reduktionsgemisch zugesetzt wurde. Durch die Gegenwart des Alkalis wird ja ebenfalls aus dem Salze die Base, also hier das Ammoniak (zunächst als Karbonat in Lösung), in Freiheit gesetzt, so daß sich das Ammoniak direkt in der Flüssigkeit selbst bildet. Der Koagulationswert[1] des Salmiaks an fertiger Goldlösung wurde gefunden zu 27 Millimol/Liter. Eine deutliche Trübung der Flüssigkeit vor der Reduktion infolge Bildung von Knallgold trat auf bei einem Gehalt von über 8 Millimol/Liter Chlorammonium. Bei geringeren Zusätzen blieb die Flüssigkeit vollständig klar. Über die Wirkungsweise des Chlorammoniums gibt die folgende Tabelle Aufschluß.

Tabelle 9.

Au_F + Ammoniumchlorid.

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an NH_4Cl:	Dauer der Reduktion: (Gesamtdauer gerechnet vom Formolzusatz an)	Teilchengehalt: ber. auf ursprüngl. Goldlösg. in 217 μ^3	Verdünnung
0 Millimol/Liter	4 Minuten	90	$^1/_{100}$
3.8×10^{-2} „	$4^1/_2$ „	64	$^1/_{100}$
7.6×10^{-2} „	$9^1/_2$ „	52	$^1/_{50}$
2.3×10^{-1} „	14 „	36	$^1/_{50}$
3.8×10^{-1} „	24 „	26	$^1/_{50}$

Violettfärbung trat ein bei Zugabe von mehr als 3.8×10^{-1} Millimol/Liter Salmiak. Wir werden nicht fehlgehen, wenn wir hier eine Einwirkung auf die spontane Keimbildung mit in Betracht ziehen. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, hat ein Zusatz von 7.6×10^{-2} Millimol/Liter Chlorammonium eine Verminderung der Teilchenzahl um beinahe die Hälfte zur Folge, während die Zeit der Reduktion auf das Doppelte angestiegen ist. Eine deutliche Trübung erfolgt erst bei einem Gehalte von 8 Millimol/Liter d. h. dem ungefähr 100fachen Betrage der zugesetzten Menge. Nun wird ja sicher auch bei geringen Zusätzen die Bildung der Verbindung eintreten, und man könnte daher an eine koagulierende Wirkung der Spuren von Knallgold verbunden mit gleichzeitiger Wachstumsverminderung denken. Diese Ansicht wurde jedoch widerlegt durch einige Versuche, die unter Keimzusatz ausgeführt wurden. Es zeigte sich, daß die Goldkeime verhältnismäßig rasch heranwuchsen, ohne daß irgendeine schädigende bzw. koagulierende Wirkung des anwesenden Ammoniumsalzes zu merken war.

[1] Im folgenden soll unter Fällungs- bzw. Koagulationswert stets diejenige Konzentration verstanden werden, welche genügt, um an der fertigen Goldlösung Au_F Blaufärbung hervorzurufen.

2. Ferricyankalium (FeK_3Cy_6).
Fällungswert: 21 Millimol/Liter $^1/_3$ FeK_3Cy_6.

Das Salz weist in den Eigenschaften, die sich bei der Keimbildung äußern, große Ähnlichkeit mit Ammoniak beziehungsweise Ammoniumchlorid auf. Schon in äußerst geringer Konzentration fand eine mit steigendem Gehalt anwachsende Verzögerung der Reduktion statt, während die resultierenden Hydrosole in demselben Maße grobkörniger wurden, und ihre Farbe nicht dunkler wie bei einer Koagulation sondern gelbrot wurde. Bei erheblichen Zusätzen von Ferricyankalium trübt sich die Flüssigkeit etwas vor der Reduktion. Es wurden auch hier solche Mengen von Elektrolyt verwendet, daß die Flüssigkeit vollständig klar und im Ultramikroskop ohne Andeutung eines Lichtkegels blieb. Ein Bild von den obwaltenden Verhältnissen entwirft die nachstehende Tabelle:

Tabelle 10.

Au_F + Ferricyankalium.
Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an FeK_3Cy_6	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösg. in 217 μ^3)	Dauer der Reduktion (Gesamtdauer gerechn. v. Formolzusatz an	Verdünnung
0 Millimol/Liter $^1/_3$ FeK_3Cy_6	92.5	$3^1/_2$ Minuten	$^1/_{100}$
0.77×10^{-3} „	45	5 „	$^1/_{50}$
1.9×10^{-2} „	26.5	7 „	$^1/_{50}$
3.8×10^{-3} „	Blaues Hydrosol	15 „	—
7.6×10^{-3} „	Noch farblos nach	30 „	—

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen, die in Tabelle 9 zusammengestellt sind, zeigt die große Analogie zwischen Ferricyankalium und Ammoniumchlorid. Da auch hier bei höheren Konzentrationen des Elektrolyten eine Trübung auftritt, könnte man annehmen, daß nicht mehr nachweisbare Spuren derselben eine koagulierende Wirkung verbunden mit Wachstumsverminderung auf die Goldteilchen ausübten. Es müßte sich alsdann ein derartiger Einfluß auch bei Keimzusatz bemerkbar machen. Tatsächlich ist dies jedoch nicht der Fall, wie die folgenden Versuche lehren werden. Es wurden in das Goldsalz-Kaliumcarbonatgemisch, welches 7.6×10^{-3} Millimol/Liter $^1/_3$ FeK_3Cy_6 — entsprechend 0.1 ccm einer $^1/_{100}$ Normallösung auf 130 ccm Flüssigkeit enthielt, kurz vor der Reduktion Keime eingeführt. Während ohne Keimzusatz die Flüssigkeit auf dem Wasserbade in 30 Minuten noch farblos war, färbte sie sich bei Anwesenheit von Keimen innerhalb kurzer Zeit

rot. Die Goldteilchen wuchsen ungestört heran; denn eine Auszählung ergab, daß die Anzahl der entstandenen Teilchen proportional war der zugesetzten Menge. Ein irgendwie die Keimzahl schädigender Einfluß konnte daher von Seiten des Ferricyankaliums, wenigstens in dieser Konzentration, nicht stattgefunden haben. Einige Versuchsergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt.

Tabelle 11.

Au_F + 7.6×10^{-3} Millimol/Liter $^1/_3$ FeK_3Cy_6 + Keime.
Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Keimflüssigkeit	Dauer des Heranwachsens	Teilchenzahl (ber. auf urspr. Goldlösg. in 217 μ^3)	Verdünnung
1 ccm	$1^3/_4$ Minuten	192	$^1/_{200}$
0.5 ccm	3 „	99	$^1/_{100}$
0.25 ccm	5 „	48.5	$^1/_{50}$
0.1 ccm	$12^1/_2$ „	21	$^1/_{50}$

Tragen wir auf der Ordinatenachse eines rechtwinkeligen Koordinatensystems die Anzahl der Submikronen in 217 μ^3, auf der Abszissenachse die zugesetzte Menge Keimflüssigkeit auf, so ergibt sich die folgende Fig. 1.

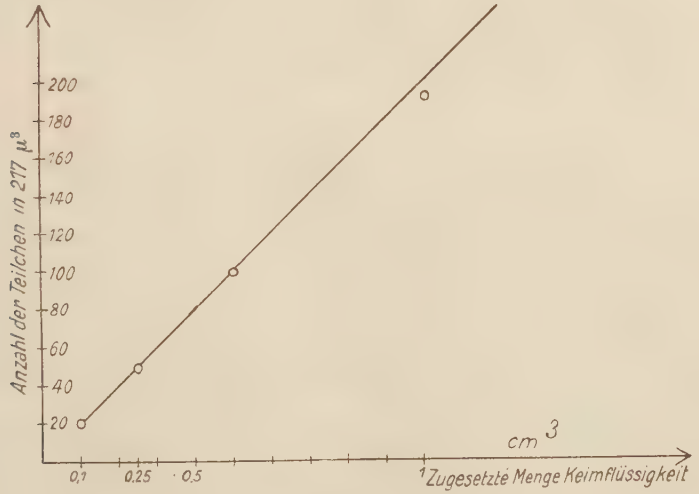

Fig. 1.

3. Ferrocyankalium (FeK_4Cy_6).

Fällungswert: 40 Millimol/Liter $^1/_4$ FeK_4Cy_6.

Das Ferrocyankalium bot in seinem Verhalten dem Ferrisalz gegenüber nichts wesentlich Neues, außer daß sich bei höheren Konzentrationen ein kleiner reduzierender Einfluß bemerkbar

machte. Im übrigen nahm auch hier die Reduktionsdauer zu und damit Hand in Hand die Anzahl der entstehenden Teilchen ab, so daß wiederum eine Verminderung der spontan gebildeten Keime sehr wahrscheinlich war. Die ungünstige Wirkung ließ sich bereits beobachten bei einem Gehalt von 0.77×10^{-3} Millimol/Liter $^1/_4$ FeK_4Cy_6. Bei Zusatz erheblicher Mengen des Ferrocyankaliums trübte sich die Flüssigkeit vor der Reduktion. In gleicher Weise wie bei dem Ferrisalz konnte durch die entsprechenden Keimversuche dargetan werden, daß auf eine Koagulation der Teilchen wenig Rücksicht zu nehmen war. Es wurde bei Ausführung der Versuche die Flüssigkeit vor dem Hinzugeben der Keime sowie des Reduktionsmittels mit einer solchen Menge von Ferrocyankalium versetzt, daß ohne Keimzusatz die Reduktion außerordentlich verzögert wurde. Dies konnte erreicht werden durch Zusatz von 0.1 ccm einer $^1/_{100}$ Normallösung entsprechend einem Gehalt von 7.7×10^{-3} Millimol/Liter $^1/_4$ FeK_4Cy_6. Die Reaktion erfolgte nach etwa 20 Minuten. Bei Keimzusatz vor der Reduktion färbte sich nach Zugabe des Formols die Flüssigkeit ziemlich schnell rot. Eine Auszählung ergab, daß auch hier die Teilchenzahl annähernd proportional der zugesetzten Keimmenge anwuchs. Um eine kleine Übersicht zu gewinnen, sind einige Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 12.

$Au_F + 7.7 \times 10^{-3}$ Millimol/Liter $^1/_4$ FeK_4Cy_6 + Keime.
Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Keimflüssigkeit	Dauer des Heranwachsens	Teilchenzahl (ber. auf urspr. Goldlösg. in 217 μ^3)	Verdünnung
1 ccm	$1^1/_2$ Minute	196	$^1/_{200}$
0.5 ccm	$3^3/_4$ „	97	$^1/_{100}$
0.25 ccm	7 „	50	$^1/_{50}$
0.1 ccm	10 „	26	$^1/_{50}$

In ein Koordinatensystem eingetragen, liefert die Resultate die nachstehende Fig. 2.

Der Wert für die Teilchenzahl bei 0.1 ccm Keimflüssigkeit ist zu hoch. Vielleicht macht sich hier der reduzierende Einfluß des Ferrocyankaliums schon etwas geltend.

Der Umstand, daß ein Zusatz von 0.1 ccm einer $^1/_{100}$ Normallösung von Ferri- bzw. Ferrocyankalium die spontane Keimbildung außerordentlich zurückdrängt und deshalb lediglich die zugesetzten Goldkeime zu ultramikroskopisch sichtbaren Gebilden heranwachsen, ermöglicht es uns, einen Schluß zu ziehen auf die Größe der in der ursprünglichen Keimlösung vorhandenen Teilchen. Aus den

Tabellen sowie den zugehörigen Figuren geht hervor, daß bei Zusatz von 1 ccm Keimflüssigkeit zu 130 ccm Lösung in einem Raume von 217 μ^3 der Lösung sich etwa 200 Teilchen befanden. Dies besagt, daß in 1 ccm der ursprünglichen Keimflüssigkeit 119.8×10^{12} Goldteilchen enthalten waren. Nach dem Aufkochen und Hindurchleiten von Luft stellte sich das Volumen der fertigen Keimlösung

Fig. 2.

auf rund 100 ccm. Hieraus und aus der Tatsache, daß 2.5 ccm einer Lösung von 6 g $AuHCl_4.4H_2O$ in 1 l Wasser zur Bereitung des Keimhydrosols verwendet worden waren, berechnet sich der Goldgehalt in 1 ccm der Keimflüssigkeit zu 0.75×10^{-4} g. Unter Annahme der Würfelgestalt und gänzlicher Raumerfüllung mit metallischem Gold wird die Lineardimension der Einzelteilchen dargestellt durch die Formel: $l = \sqrt[3]{\frac{A}{n \cdot s}}$, wo A die in der Volumeinheit zerteilte Substanzmasse, n die Anzahl der Teilchen in derselben und s das spezifische Gewicht des Goldes bedeutet ($s = 20$). Werden die oben gefundenen Daten für A und n in diese Formel eingesetzt, so kommt:

$$l = \sqrt[3]{\frac{0.75 \times 10^{-4}}{20 \times 119.8 \times 10^{12}}} \text{ cm oder}$$

$$l = 3.15\ \mu\mu.$$

B. Elektrolyte, die in gröfseren Mengen zugesetzt, koagulierend wirkten.

I. Solche, die lediglich schädigend auf das sich bildende Goldsol einwirkten.

1. Natriumnitrat ($NaNO_3$).

Verwendet wurde eine Normallösung von Natriumnitrat. Der Fällungswert betrug 30 Millimol/Liter. Bei dem Zusatz des Nitrates ergab sich eine allmähliche Abnahme der Teilchenzahl des negativ geladenen Goldes. Gleichzeitig war mit dieser Verminderung der Teilchenzahl eine Farbänderung der Hydrosole verbunden. Sie wurden zunächst dunkelrot, dann violettrot und schliefslich blau, ein Zeichen, daß es sich hier wohl in erster Linie um eine Koagulationserscheinung handelt. Die Zeitdauer der Reduktion war bei allen durchgeführten Versuchen genau die gleiche. Eine kleine Übersicht über die quantitativen Verhältnisse geben die nachstehenden Resultate der Auszählung:

Tabelle 13.

Au$_F$ + Natriumnitrat.
Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an $NaNO_3$	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösung in 217 μ^3)	Verdünnung
0 Millimol/Liter	100	$^1/_{100}$
2 „	96	$^1/_{100}$
4 „	79	$^1/_{100}$
6 „	59	$^1/_{50}$
8 „	37,5	$^1/_{50}$
10 „	25	$^1/_{50}$
12 „	Blaufärbung	—

Tragen wir wiederum auf der Ordinatenachse die Anzahl der Submikronen, auf der Abszissenachse die Anzahl Millimol/Liter des Elektrolyten ab, so erhalten wir folgende Fig. 3.

Man bemerkt, daß Violettfärbung des Hydrosols bei Zugabe von Natriumnitrat vor der Reduktion bereits in einer Konzentration von 12 Millimol/Liter hervorgerufen wird, während dieselbe bei der fertigen Goldlösung erst bei einem Gehalt von 30 Millimol/Liter eintritt. Zur Erklärung der ungleich stärkeren Wirkung des Elektrolyten bei Zusatz vor der Reduktion könnte man ja zunächst an eine Beeinflussung der spontanen Keimbildung denken, wenn nicht die der Koagulation charakteristische Farbänderung und die gleiche Zeitdauer der Reduktion vorhanden wäre. Jedenfalls handelt es

sich demnach aller Wahrscheinlichkeit nach nicht um Beeinflussung der spontanen Keimbildung, sondern um einen noch näher zu untersuchenden Vorgang. In Übereinstimmung mit den vorhergehenden Beobachtungen stehen auch die Versuche, die unter Keimzusatz durchgeführt wurden. Es machte sich der schädigende Einfluß des

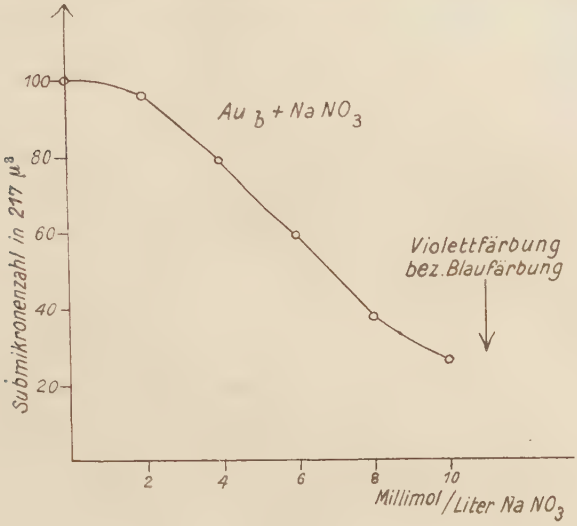

Fig. 3.

Natriumnitrates auch auf die zugegebenen Keime geltend, wie aus nachstehenden Daten zu erkennen ist:

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

	Anzahl der Teilchen; ber. auf ursprüngl. Goldlösung in 217 μ^3	
Au_F + 10 Millimol/Liter $NaNO_3$	ohne Keime	mit 1 ccm Keimflüssigkeit
	25	129

Die Schädlichkeit ist ersichtlich, wenn man bedenkt, daß 1 ccm Keimflüssigkeit einer Anzahl von ungefähr 200 Teilchen in 217 μ^3 entspricht, und wenn weiterhin die außerdem sich bildenden Goldzentren berücksichtigt werden.

2. Natriumsulfat (Na_5SO_4).

Der Fällungswert ergab sich zu 34 Millimol/Liter $^1/_2\,Na_2SO_4$. Im übrigen war das Verhalten dieses Salzes ganz analog dem von Natriumnitrat, wie aus der nachstehenden Tabelle entnommen werden kann.

Tabelle 14.

Au_F + Natriumsulfat.

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Na_2SO_4	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlös. in 217 μ^3)	Verdünnung
0 Millimol/Liter $^1/_2 Na_2SO_4$	105.5	$^1/_{100}$
2 „	93	$^1/_{100}$
4 „	74	$^1/_{100}$
6 „	58	$^1/_{50}$
8 „	36	$^1/_{50}$
10 „	23.5	$^1/_{50}$
12 „	Blaufärbung	—

Einen kleinen Überblick über das ultramikroskopische Bild der erhaltenen Hydrosole gibt die folgende Zusammenstellung.

Tabelle 15.

Au_F + Natriumsulfat.

Bezeichn.	Gehalt an Na_2SO_4	Ultramikroskopische Beobachtungen
A	0 Millimol/Liter $^1/_2 Na_2SO_4$	Ziemlich gleichmäßiges Hydrosol mit grünen Teilchen mittlerer Größe
B	2 Millimol/Liter $^1/_2 Na_2SO_4$	Dasselbe wie A
C	4 Millimol/Liter $^1/_2 Na_2SO_4$	Etwas gröber wie A und B. Neben grünen Teilchen einzelne braune. Eine Idee ungleichmäßig
D	6 Millimol/Liter $^1/_2 Na_2SO_4$	Ebenfalls ungleichmäßig. Große braune und grüne Ultramikronen sowie weniger kleine grüne Teilchen sichtbar
E	8 Millimol/Liter $^1/_2 Na_2SO_4$	Große braune, einzelne gelbe und eine ganz geringe Anzahl kleinerer grüner Teilchen vorhanden
F	10 Millimol/Liter $^1/_2 Na_2SO_4$	In der Mehrzahl gelbe, grellfunkelnde Teilchen. Daneben braune und ganz vereinzelt noch grüne Submikronen anwesend

3. Rosanilinchlorhydrat.

Der Koagulationswert war wegen der intensiv roten Farbe des Elektrolyten schwer festzustellen. Farbumschlag erfolgte bei ungefähr 0.5—1 mg Rosanilinchlorhydrat, gerechnet auf 130 ccm Goldlösung.

Bei Zusatz des Farbstoffes in steigenden Mengen vor der Reduktion wurden die resultierenden Hydrosole immer dunkler und grobkörniger, bis schließlich vollständige Koagulation des Goldes unter Blaufärbung eintrat. Die Reduktion erfolgte bei allen Lösungen

in ungefähr gleicher Zeit. Eine Auszählung der Hydrosole führte zu den nachstehenden Daten.

Tabelle 16.

Au$_F$ + Rosanilinchlorhydrat.

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Farbstoff	Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösung in 217 μ^3)	Verdünnung
0 mg/130 ccm Lösung	109	$^1/_{100}$
0.025 mg/130 „	77.5	$^1/_{100}$
0.05 mg/130 „	59.5	$^1/_{50}$
0.075 mg/130 „	38	$^1/_{50}$
0.1 mg/130 „	Blaufärbung	—

Auch hier war die Schädigung bei der entstehenden Goldlösung ungleich größer wie bei der fertigen. Zugesetzte Keime wurden in derselben Weise ungünstig beeinflußt bei den beiden vorhergehenden Salzen.

II. Elektrolyte, bei denen anfänglich auch eine günstige Wirkung bei Bildung der Goldkeime zu beobachten war.

1. Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid.

Fällungswerte: KCl : 27 Millimol/Liter; KBr : 32 „; KJ : 34 „

Allen drei Salzen war gemeinsam, daß sie sowohl Beginn als auch Ende der Reduktionsdauer verlängerten und zwar um so stärker, je größer ihr Molekulargewicht war. Während bei Kaliumchlorid eine gänzliche Verzögerung der Reduktion nicht erzielt werden konnte, genügten bei Kaliumbromid ungefähr 3.8 Millimol/Liter, um dieselbe beinahe vollständig zum Stillstand zu bringen. Bei Kaliumjodid waren bereits 0.23×10^{-3} Millimol/Liter hinreichend, um die Reaktion derartig zu verzögern, daß innerhalb von 30 Minuten nur eine schwache Rotfärbung der Flüssigkeit erfolgte. Gleichzeitig mit dieser Hemmung des Wachstumes wurde beobachtet, daß anfänglich bei sehr geringen Konzentrationen — wo noch vollständige Reduktion des Goldsalzes stattfand — die erhaltenen Hydrosole im Ultramikroskop bedeutend feinere und zahlreichere Teilchen zeigten als wie der Nullversuch. Besonders deutlich trat dieses Verhalten der drei Salze in die Erscheinung bei ganz reinem Wasser, wo also die Goldteilchen mit so großer Geschwindigkeit heranwuchsen, daß in den meisten Fällen getrübte

Kolloidlösungen gebildet wurden.[1] Ein kleiner Zusatz von Kaliumchlorid hielt die Reaktion etwas hintan; statt des grobkörnigen entstand ein feines, vollkommen klares Hydrosol. Eine Erklärung dieses Vorganges ist leicht zu geben. Infolge der Verzögerung des Wachstums haben die Keime bei geringeren Elektrolytkonzentrationen, wo eine koagulierende Wirkung der Salze noch nicht hervortritt, zu ihrer Entstehung eine größere Zeitspanne zur Verfügung mit anderen Worten: es werden die Hydrosole eine größere Anzahl von Teilchen aufweisen als der Nullversuch.[2] In höheren Konzentrationen war das Verhalten des Kaliumchlorids ganz analog demjenigen von Natriumnitrat und Natriumsulfat. Mit steigendem Zusatz trat nach und nach Koagulation ein unter Farbänderung: Dunkelrot, Violett, Blau. (Blau bei einem Gehalt von ungefähr 12—14 Millimol/Liter KCl.) Ebenso wie bei dem Nitrat und Sulfat des Natriums war auch hier deutlich eine Schädigung der zugefügten Keime (Keimversuche) bemerkbar. Bei Kaliumbromid und -jodid zeigte sich in höheren Konzentrationen, wie schon erwähnt, eine derartige Verzögerung der Reduktion, daß die Versuche nicht bis zu Ende durchgeführt werden konnten. Es lag hier eine außerordentliche Hemmung des Wachstumes vor. In Übereinstimmung damit wurde durch das Hinzufügen von Keimen die Reduktion in keinerlei Weise gefördert.

2. Salze der alkalischen Erden und des Quecksilbers.

Verwendung fanden die Nitrate von Calcium, Strontium, Barium sowie das Chlorid des Quecksilbers. Die Schwellenwerte lagen bei folgenden Konzentrationen:

	Millimol/Liter
$^1/_2\,Ca(NO_3)_2$	0.84
$^1/_2\,Sr(NO_3)_2$	0.54
$^1/_2\,Ba(NO_3)_2$	0.22
$^1/_2\,HgCl_2$	0.06

Bei Zusatz kleinerer Mengen war bei obigen Salzen anfänglich ein Besserwerden der Hydrosole zu beobachten. In Übereinstimmung damit lehrte eine Untersuchung im Ultramikroskop (Spalt-), daß die Goldteilchen gegenüber denjenigen des Nullversuches zahlreicher und feiner geworden waren. Diese Erscheinung sprang

[1] Vergleiche B_1 dieser Abhandlung S. 11.

[2] Dieselbe Erklärung dürfte zutreffen bei kolloidalem Eisenoxyd, wo etwas Ähnliches beobachtet wurde. Siehe S. 24.

wiederum besonders deutlich in die Augen bei Verwendung von ganz reinem Wasser. Eine Auszählung, die bei Bariumnitrat und Quecksilberchlorid vorgenommen wurde, bringt dies zum Ausdruck

Tabelle 17.

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Elektrolyt	Anzahl der Teilchen (ber. auf ursprüngl. Goldlösung in 217 μ^3)	Verdünnung
0 Millimol/Liter	100	$^1/_{100}$
0.6×10^{-2} „ $^1/_2$ $Ba(NO_3)_2$	131	$^1/_{100}$
0.56×10^{-2} „ $^1/_2$ $HgCl_2$	144	$^1/_{100}$

Da bei allen Versuchen unter Elektrolytzusatz eine kleine Verzögerung der Reduktion zu bemerken war, so macht auch hier die Erklärung der beobachteten Tatsachen keinerlei Schwierigkeiten. Wurden größere Mengen[1] der Elektrolyte zugegeben, so trat die ausfällende Wirkung der Kationen in den Vordergrund. Einiges über die quantitativen Verhältnisse ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 18.

Violettfärbung der Hydrosole bei Zusatz des Elektrolyten vor der Reduktion trat ein:

1.	Bei	Calciumnitrat	in einer	Konzentration	von	0.46 Millimol/Liter	$^1/_2$ Ca
2.	„	Strontiumnitrat	„ „	„	„	0.36 „	$^1/_2$ Sr
3.	„	Bariumnitrat	„ „	„	„	0.28 „	$^1/_2$ Ba
4.	„	Quecksilberchlorid	„ „	„	„	0.2×10^{-1} „	$^1/_2$ Hg

Daß wir es auch hier in erster Linie mit einem Koagulationsvorgang zu tun haben, zeigten außer der charakteristischen Farbänderung einige Versuche unter Zugabe von Keimen. Die eingetretene Schädigung ist ohne weiteres aus den folgenden Angaben ersichtlich, wenn man in Betracht zieht, daß durch Zusatz von 1 ccm Keimflüssigkeit zu 130 ccm Lösung in letzterer in einem Raume von 217 μ^3 200 Teilchen enthalten sind, und man die außerdem sich noch bildenden Goldteilchen berücksichtigt.

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

	Anzahl der Teilchen (ber. auf ursprüngl. Goldlösung in 217 μ^3)	
Au_F + 0.1 Millimol/Liter	ohne Keime	mit 1 ccm Keimflüssigkeit
$^1/_2$ $Ca(NO_3)_2$	53	92

[1] Nur solche Mengen, daß eine Komplikation infolge der ausfallenden Karbonate beziehungsweise beim Quecksilber des Oxyds nicht eintreten konnte. (Prüfung mit Hilfe des Lichtkegels.)

3. Elektrolyte, bei denen ihre Reduktionsfähigkeit die Beschaffenheit des sich bildenden Goldsols zunächst günstig beeinflußte.

Es gehören hierher einige Salze, die reduzierend wirkten und daher vor dem Hinzugeben des Formols zur Entstehung von Keimen Veranlassung gaben. Ihre Verwendung hatte denselben Erfolg wie eine Reduktion unter Keimzusatz. Das sich bildende Hydrosol wurde zusehends feiner und konnte schließlich amikroskopisch werden. Wegen der außerordentlich geringen Elektrolytmengen, bei denen eine deutliche Verfeinerung der Teilchen erfolgte, darf wohl angenommen werden, daß hier auch eine Begünstigung der spontanen Keimbildung in Frage kommt. Bei höheren Konzentrationen trat die ausfällende Wirkung des Kations in den Vordergrund in der Weise, wie uns dies bei Natriumnitrat und Natriumsulfat begegnet ist.

a) Rhodankalium (KCNS).

Fällungswert: 35 Millimol/Liter.

Ein Zusatz von 0.77×10^{-2} Millimol/Liter war hinreichend, um bei der Formolreduktion eine kolloidale Goldlösung zu liefern, die im Spaltultramikroskop amikroskopisch war und nur einen schwachen Lichtkegel erkennen ließ.

b) Oxalsaures Kalium ($^1/_2\,C_2O_4K_2.H_2O$).

Fällungswert: 38 Millimol/Liter $^1/_2\,C_2O_4K_2$.

Bei einem Gehalt von 3.8 Millimol/Liter $^1/_2\,C_2O_4K_2$ ergab die Reduktion mit Formaldehyd ein sehr feines, beinahe amikroskopisches Goldsol (Spaltultramikroskop).

c) Natriumcitrat ($C_6H_5O_7Na_3.5^1/_2\,H_2O$).

Fällungswert: 40 Millimol/Liter $^1/_3\,C_6H_5O_7Na_3$.

Hier konnte ohne Verwendung von Formol eine sehr homogene, im Spaltultramikroskop kaum differenzierbare kolloidale Goldlösung hergestellt werden. Es bedurfte hierzu der Gegenwart von Natriumcitrat in einer Konzentration von 15 Millimol/Liter $^1/_3\,C_6H_5O_7Na_3$.

d) Eine kleine Begünstigung der spontanen Keimbildung war ferner zu beobachten bei Kaliumbenzoat, Natriumformiat und Natriumacetat. Infolgedessen machte sich anfänglich — bei 7.7 Millimol/Liter — eine kleine Zunahme und Verfeinerung der Teilchen bemerkbar. Als Fällungswerte wurden gefunden:

Kaliumbenzoat: 25 Millimol/Liter
Natriumformiat: 17 „
Natriumacetat: 25 „

e) Zum Schluß wurde noch das Verhalten einiger starker organischer Gifte wie Morphiumchlorhydrat, Brucinchlorhydrat, sowie Strychninnitrat untersucht. Alle erwiesen sich als schwache Reduktionsmittel, die in geringeren Konzentrationen — etwa 0.1 mg auf 130 ccm Lösung — bei Zugabe von Formol zu guten, teilweise amikroskopischen Hydrosolen führten.

Ferner dürften hierher gehören einige Farbstoffe wie Kongorot und Benzopurpurin. Bei letzteren hatte ihre Reduktionsfähigkeit zur Folge, daß die Bildung der Hydrosole mit steigendem Gehalt an Farbstoff in immer kürzeren Zeitintervallen stattfand und gleichzeitig die Homogenität der Goldlösungen in außerordentlicher Weise zunahm. (Genau wie bei Bereitung von Goldsolen nach der Keimmethode.) 1 mg Kongorot beziehungsweise Benzopurpurin — auf 130 ccm Lösung — genügte, um amikroskopische Hydrosole mit einem schwachen Lichtkegel entstehen zu lassen. (Spaltultramikroskop.) Bei Zugabe größerer Mengen Farbstoff gewann der Lichtkegel an Intensität und einzelne Teilchen zeigten sich im Gesichtsfelde, die wahrscheinlich von den Verunreinigungen des Farbstoffes herrührten.

C. Salze, bei denen die Gegenwart des Kaliumkarbonats zur Bildung kolloidal gelöster Oxyde mit positiver elektrischer Ladung Veranlassung gab.

I. Es war bei geringen Zusätzen eine günstige Wirkung auf die Keimbildung zu konstatieren.

1. Eisennitrat $Fe(NO_3)_3$.

Bei Zugabe dieses Stoffes vor der Reduktion der Goldsalzlösung ergab sich dasselbe Bild wie bei Verwendung von kolloidalem Eisenoxyd. Da diese Substanz aus dem Eisensalz durch Alkali[1] gebildet wird, so ist diese Analogie leicht zu deuten. Wie beim Eisenoxyd begünstigte auch hier das Hinzufügen des Nitrats anfänglich das Auftreten einer feineren Zerteilung. Der Grund ist wiederum in einer kleinen Verzögerung der Reduktion gegenüber derjenigen des Nullversuches zu suchen.[2] Während des Erkaltens der Lösung setzte sich ein Teil des ausgefällten Goldes ab, ohne daß die rote

[1] Nach der Reaktion des Kaliumkarbonats mit der Goldchloridchlorwasserstoffsäure war die Konzentration des ersteren in der Lösung: 1.31 Millimol/Liter K_2CO_3.

[2] Vergleiche die Wirkung von KCl usw.

Farbe des Hydrosols sich zunächst änderte. Der Niederschlag war wiederum proportional der zugefügten Menge Elektrolyt. Bei einem gewissen Gehalt — etwa 2.8×10^{-2} Millimol/Liter $^1/_3$ $Fe(NO_3)_3$ entsprechend 0.1 mg Fe_2O_3 — trat der Umschlag nach Blau ein. Der früher gefundene Wert für die zur Blaufärbung des Goldsols notwendige Menge kolloidalen Eisenoxyds betrug ebenfalls 0.1 mg. Hieraus ersieht man, daß die Wirkung des Eisensalzes lediglich durch das Entstehen des kolloidalen Oxyds geregelt ist und eine Entladung der Goldteilchen, durch das dreiwertige Eisenion nicht in Betracht kommt.

2. Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$.

Ganz ähnlich lagen die Verhältnisse bei Verwendung von Aluminiumsulfat. Durch das anwesende Alkalikarbonat in Freiheit gesetzt, übte das kolloidale Tonerdeoxyd zunächst einen günstigen Einfluß auf die Entstehung der Goldkeime aus. Das Hydrosol wurde feiner. Da ohne irgendwelchen Zusatz die Reduktion des Goldsalzes etwas schneller erfolgte — die Reaktion war 1—2 Minuten früher beendet — als wie bei Anwesenheit des Aluminiumsalzes, so erklärt sich die Erscheinung in derselben Weise wie bei Eisennitrat. Bei niederen Konzentrationen setzte sich ein Teil des Goldes infolge Ausfällung durch das positiv geladene Oxyd ohne Farbänderung der Flüssigkeit ab, bis schließlich bei Zugabe von 0.3 mg $Al_2(SO_4)_3$ entsprechend einer Konzentration von 0.4×10^{-1} Millimol/Liter $^1/_6$ $Al_2(SO_4)_3$ völlige Koagulation unter Farbumschlag eintrat.

Wie der günstige Einfluß bei den eben besprochenen Salzen in geringer Konzentration, wo kein oder nur wenig Niederschlag sich bildete, in die Erscheinung trat (besonders deutlich bei reinem Wasser) mögen die nachstehenden Ergebnisse der Teilchenzählung illustrieren:

Tabelle 19.

Zählraum: 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Gehalt an Elektrolyt			Teilchenzahl (ber. auf ursprüngl. Goldlösg. in 217 μ^3)	Verdünnung
0 Millimol/Liter			98.5	$^1/_{100}$
0.96×10^{-2}	„	$^1/_3$ $Fe(NO_3)_3$	125	$^1/_{100}$
1.34×10^{-2}	„	$^1/_6$ $Al_2(SO_4)_3$	151	$^1/_{100}$

Wurde die fertige, auf dem Wasserbade vorgewärmte Goldlösung tropfenweise mit Eisennitrat versetzt, so fiel das Gold zusammen mit dem Eisenhydrat aus, ohne daß Umschlag von Rot und Blau erfolgte. Das gleiche war der Fall bei Zugabe von Aluminium-

sulfat. Auch hier verhinderte das Tonerdehydrat den Farbenumschlag.

II. Es war keine günstige Wirkung bei Bildung der Keime zu beobachten.

Zu dieser Gruppe sind zu zählen die Sulfate von Kupfer, Nickel und Kobalt, sowie das Nitrat von Chrom. Die Fällungswerte ergaben sich:

Kupfersulfat zu 0.2×10^{-1} Millimol/Liter $^1/_2\ CuSO_4$,
Nickelsulfat „ 0.5×10^{-1} „ $^1/_2\ NiSO_4$,
Kobaltsulfat „ 0.6×10^{-1} „ $^1/_2\ CoSO_4$.
Chromnitrat: Schwankte innerhalb weiter Grenzen.

Eine Verfeinerung der Teilchen und Zunahme ihrer Anzahl ließ sich nicht feststellen. Abgesehen von einigen Unregelmäßigkeiten war innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes die Reduktionsdauer konstant. Im übrigen trat kein Unterschied gegenüber den Salzen der vorhergehenden Gruppe hervor. Auch hier bildeten sich infolge Gegenwart des Kaliumcarbonates die entsprechenden Carbonate, Hydrate bzw. Oxyde, die bei geringen Konzentrationen wahrscheinlich als Kolloide in Lösung waren. Die positive elektrische Ladung dieser Kolloide hatte alsdann eine Ausfällung der entstehenden Goldkeime zur Folge. Dies geschah zunächst, ohne daß die rote Farbe der Hydrosole eine Änderung erfuhr, bis zu einem gewissen Zusatz, der aus der folgenden Tabelle zu entnehmen ist, die Reduktion unter Blaufärbung vor sich ging.

Tabelle 20.

Blaufärbung der Hydrosole bei Zusatz vor der Reduktion trat ein:

1.	Bei	Kupfersulfat	in einer Konzent.	von	0.12×10^{-1}	Millimol/Liter	$^1/_2\ CuSO_4$
2.	„	Kobaltsulfat	„ „	„	0.75×10^{-2}	„	$^1/_2\ CoSO_4$
3.	„	Nickelsulfat	„ „	„	0.10×10^{-1}	„	$^1/_2\ NiSO_4$
4.	„	Chromnatrium	„ „	„	0.3×10^{-1}	„	$^1/_3 Cr(NO_3)_3$

Es ist zu bemerken, daß die Blaufärbung wie bei den meisten bisher untersuchten Elektrolyten bei einer geringeren Konzentration erfolgte als dem Koagulationswert entsprach. Das Verhalten der Salze bei Zusatz von Keimen wurde ganz durch die ausfällende Wirkung der Oxyde geregelt.[1]

[1] Vergleiche: Kolloidales Eisenoxyd S. 23.

D. Der Einfluss von Schwefelwasserstoff auf die in der Entstehung begriffenen Goldteilchen.

Zum Schluß soll noch kurz das Verhalten von Schwefelwasserstoff bei der Reduktion einer Goldsalzlösung erläutert werden. Verwendet wurde eine wässerige Lösung, deren Gehalt an H_2S maßanalytisch bestimmt worden war. Es ergab sich, daß bei Zusatz äußerst geringer Mengen sehr schöne, beinahe amikroskopische Hydrosole sich bildeten, dann aber plötzlich in einer Konzentration von 0.6×10^{-2} Millimol/Liter $^1/_2 H_2S$ das Wachstum der Goldteilchen so stark gehemmt wurde, daß innerhalb 30 Minuten nur eine schwache Rosafärbung der Flüssigkeit erfolgte. Es wurde nun vermutet, daß der Schwefelwasserstoff sich in der Flüssigkeit zersetzte und der dabei auftretende, äußerst fein zerteilte Schwefel die Ursache dieser Erscheinungen wäre. Diese Vermutung konnte vollauf bestätigt werden. Bei Verwendung von kolloidalem Schwefel[1] zeigte sich, daß durch 0.15×10^{-2} Millimol/Liter S_2 — also genau soviel Schwefel als in 0.6×10^{-2} Millimol/Liter $^1/_2 H_2S$ enthalten waren — ebenfalls die Reduktion plötzlich gehemmt wurde. In geringeren Konzentrationen begünstigte der Schwefel wiederum das Auftreten einer feineren Zerteilung. Da die Reduktion bei dem Nullversuch etwas schneller eintrat, so ist eine Erklärung dieser Erscheinung ohne weiteres gegeben. Was die außerordentliche Verzögerung der Reaktion anbetrifft, so können wir auch hier annehmen, daß die Schwefelteilchen sich an das Gold anlagern bzw. es umhüllen, ähnlich wie uns dies bei Gelatine, protalbinsaurem Natrium usw. begegnet ist. Dementsprechend war eine Zugabe von Keimen bei höheren Schwefelkonzentrationen ohne jede Wirkung.

C. Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluß der verschiedenartigsten Substanzen auf die Entstehung der Goldkeime (Formolmethode von Zsigmondy) untersucht und zwar mit besonderer Berücksichtigung ihrer Wirkung auf die spontane Keimbildung und die Kristallisationsgeschwindigkeit.

1. Es ergab sich, daß kolloidale Stoffe eine Schädigung herbeiführen konnten,

[1] Hergestellt nach dem Verfahren von Raffo und durch Fällung mit Natriumcarbonat gereinigt. M. Raffo, *Koll. Zeitschr.* 2 (1908), 358—360.

a) infolge ihres Bestrebens, sich mit den Goldteilchen zu vereinigen,

b) durch ihre elektrische Ladung.

Von den Kolloiden der ersten Gruppe ist zu nennen die Zinnsäure, welche in einer Konzentration von etwa 0.25×10^{-2} Millimol-Liter die Anzahl der sich bildenden Goldzentren auf ungefähr die Hälfte herabsetzte, von denen der zweiten Gruppe das kolloidale Eisenoxyd, welches trotz seines anfänglichen günstigen Einflusses bei einem Zusatz von 0.48×10^{-2} Millimol-Liter Fe_2O_3 zu blauen koagulierten Hydrosolen führte. Außerdem wurde bei einigen Kolloiden der ersten Klasse wie Gelatine, protalbinsaurem Natrium, den Seifen, Zinnsäure und gealterter Kieselsäure ein Trübungsmaximum beobachtet, eine Erscheinung, deren Erklärung ebenfalls in der Teilchenvereinigung zu suchen ist. Gleichzeitig trat bei diesen Substanzen — mit Ausnahme der Zinn- und Kieselsäure — in höheren Konzentrationen eine starke Verzögerung der Kristallisationsgeschwindigkeit hervor. Dieselbe war auch zu bemerken bei Spuren von Ölen und Fetten sowie bei kolloidalem Schwefel (Schwefelwasserstoff). Einen günstigen Einfluß übten aus Stärke, Gummi arabikum und frische Kieselsäure. Es gelang hier die Darstellung amikroskopischer Hydrosole (Spaltultramikroskop).

Eine Übersicht über die Wirkungsweise der Elektrolyte läßt sich am besten tabellarisch geben. Um den Grad der Schädigung ersichtlich zu machen, wurden bei einigen Substanzen die Konzentrationen, bei denen die Reduktion des Goldsalzes unter Blaufärbung erfolgte, zugefügt. (Vgl. Tabelle, S. 44.)

3. In folgender Tabelle sind die Stoffe — sowohl Kolloide, als auch Kristalloide — welche in auffälliger Weise die Kristallisationsgeschwindigkeit hemmend beeinflußten, noch einmal geordnet zusammengestellt:

Schädliche Wirkung auf die Krist.-Geschw.

1. Öle und Fette	4. Kolloidaler Schwefel (H_2S)
2. Gelatine	5. Seifen
3. Protalbinsaures Natrium	6. Kaliumbromid und -jodid

4. Eine Zugabe von 0.76×10^{-2} Millimol-Liter $^1/_3FeK_3Cy_6$ unterband das Keimbildungsvermögen fast ganz, so daß zugefügte Keime zu ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen heranwachsen konnten. Hierauf gründete sich eine Methode zur Bestimmung der Teilchen-

Der Einfluß von Elektrolyten auf die Bildung der Goldkeime.

A. Schädigung der spontanen Keimbildung

	Blaufärbung Milliäquivalent Liter
1. Ammoniak	
2. Ammoniumchlorid: Über	3.8×10^{-1}
3. Ferricyankalium .	3.8×10^{-3}
4. Ferrocyankalium . .	3.8×10^{-3}

B. Bei geringen Zusätzen Begünstigung des spontanen Keimbildungsvermögens (oft neben reduzierender Wirkung).

	Amikroskopisch (Spaltultramikroskop) Milliäquivalent/Liter
1. Rhodankalium . .	0.77×10^{-2}
2. Kongorot u. Benzopurpurin	1 mg/130 ccm Lösg.
3. Oxalsaures Kalium .	3.8
4. Natriumcitrat . . .	15 (ohne Formol)

Eine geringere Verfeinerung der Teilchen trat auf bei

1. Kaliumbenzoat
   Natriumformiat
   Natriumacetat
2. Morphin-Brucinchlorhydrat und andere

C. Schädigung infolge Elektrolytwirkung.

Einfluß	Blaufärbung Milliäquivalent/Liter
a) war schädlich:	
1. Natriumnitrat . .	12
2. Natriumsulfat . .	12
3. Rosanilinchlorhydrat:	0.1 mg/130 ccm Lösg.
b) anfänglich auch günstig:	
1. Kaliumchlorid . .	12—14
Kaliumbromid und -jodid starke Verzögernng d. Wachstumsgeschwindigkeit	
2. Calciumnitrat . .	0.46
Strontiumnitrat . .	0.36
Bariumnitrat . . .	0.28
Quecksilberchlorid .	0.2×10^{-2}

D. Fällung des Goldes durch kolloidal gelöste, positiv elektrisch geladene Oxyde.

Einfluß	Blaufärbung Milliäquivalent/Liter
a) zunächt etwas günstig	
1. Eisennitrat .	2.8×10^{-2}
2. Aluminiumsulfat	4×10^{-2}
b) war schädlich	
Kupfersulfat . .	1.2×10^{-2}
Nickelsulfat . .	1×10^{-2}
Kobaltsulfat . .	7.5×10^{-3}
Chromnitrat . .	3×10^{-2}

größe in den Keimlösungen. Die Lineardimension der Einzelteilchen wurde gefunden zu 3.15 $\mu\mu$.

5. Es wurden bei den Elektrolyten, soweit sich dies ermöglichen ließ, die Fällungswerte bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß der Farbumschlag bei höheren Konzentrationen erfolgte als wie dies bei Zusatz der Stoffe vor der Reduktion der Fall war.

Überblicken wir noch einmal die Wirkungsweise der verwendeten Substanzen, so erkennen wir, daß unstreitig am schädlichsten ist ein Stoff, welcher die spontane Keimbildung beeinflußt, nämlich das Ferri(Ferro)cyankalium. Es folgen dann hinsichtlich des Grades ihrer Schädlichkeit die Kolloide, bei denen entweder Teilchenvereinigung (Zinnsäure) oder Ausfällung infolge ihrer elektrischen Ladung (Kolloid-Eisenoxyd, Kobaltoxyd usw.) in Frage kommt. Wir werden daher annehmen dürfen, daß auch die in Spuren vorhandenen Verunreinigungen des Wassers, welche seine Untauglichkeit zur Solbildung bedingen, mit analogen Eigenschaften behaftet sind wie die vorstehenden Schädlinge.

Zum Schluß möchte ich nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. R. Zsigmondy für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das lebhafte Interesse, das er an dem Fortgang derselben genommen hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Karl Friedrich Hiege, wurde geboren als Sohn des Königl. Försters Wilhelm Hiege zu Sälzerhöfe, Kreis Hersfeld, am 19. Dezember 1890. Nach Bestehen der Reifeprüfung am Realgymnasium zu Cassel, bezog ich Ostern 1909 die Universität Göttingen, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Dort bestand ich Ostern 1911 den anorganischen Teil der chemischen Verbandsprüfung. Von Ostern bis Michaelis 1911 studierte ich in Kiel, wo ich den zweiten — organischen — Teil des Verbandsexamens absolvierte. Danach kehrte ich nach Göttingen zurück, um nach Anfertigung einer Arbeit über das System Mangan-Kobalt im Institut für anorganische Chemie vorliegende Arbeit auszuführen.

Meine akademischen Lehrer waren:

Harries, Kötz, Mumm, Mügge, Tammann, Toeplitz, Rieke, Wallach, Zermelo, Zsigmondy.